This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

B 453610

ARTES SCIENTIA VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN

QD
145
.B421
1899

Mikrochemische Analyse.

Zweite Auflage.

Anleitung

zur

Mikrochemischen Analyse

72738

von

H. Heinrich Behrens

Professor an der Polytechnischen Schule in Delft.

Mit 96 Figuren im Text.

Zweite vermehrte und verbesserte Auflage.

Hamburg und **Leipzig**

Verlag von Leopold Voss.

1899.

Alle Rechte vorbehalten.

Vorwort zur zweiten Auflage.

Unerwartet früh ging mir die Nachricht zu, dafs in kürzester Frist eine zweite Auflage der Anleitung zur mikrochemischen Analyse werde erscheinen müssen. Die Folge hiervon ist gewesen, dafs mehrere geplante Erweiterungen und Verbesserungen nicht oder doch nur in beschränktem Umfange zur Ausführung gebracht werden konnten. An Einzelnheiten wird man manches nachgetragen und gebessert finden und auch einen neuen Abschnitt über mikrochemische Untersuchung von Glas, veranlafst durch das Erscheinen einer zwitterhaft zwischen Makrochemie und Mikrochemie stehenden Arbeit über diesen Gegenstand.

Dagegen ist der systematische Gang fast unverändert geblieben, und gerade für diesen hatte ich von den Erfahrungen in dem inzwischen eröffneten mikrochemischen Laboratorium der polytechnischen Schule Verbesserungen gehofft. Möge die zweite Auflage eben so wohlwollende Aufnahme finden, wie sie der ersten zu teil geworden ist und mir damit die Gelegenheit gegeben werden, nachzutragen, was ich diesmal schuldig bleiben mufs.

Delft, im Juli 1899.

H. Behrens.

Vorrede zur ersten Auflage.

Gern erfülle ich den Wunsch meines Kollegen Behrens, zu seiner Mikrochemischen Analyse eine Vorrede zu schreiben. Ich glaube allerdings nicht, dafs die deutsche Bearbeitung eines Buches, welches im Jahre 1893 als Analyse Microchimique, avec collaboration de L. Bourgeois in Frémys Encyclopédie Chimique aufgenommen wurde, und ungefähr gleichzeitig in englischer Sprache, unter dem Titel A Manual of Microchemical Analysis, with an introductory chapter by John W. Judd erschienen ist, noch einer Einführung bedarf. Auch machen der Beifall, den diese zusammenfassenden Veröffentlichungen der Arbeit meines Kollegen bei Mineralogen und Chemikern gefunden haben[1]) und der gute Name, den der Verfasser sich auf diesem Gebiete als scharfsinniger und sorgfältiger Beobachter erworben hat, jede weitere Empfehlung überflüssig.

Ich betrachte es aber als eine ehrenvolle Aufgabe, die ich mit Freuden ausführe, dem Buche einige Worte auf den Weg mit zu geben, um so mehr, weil ich es in täglichem Umgang mit meinem Kollegen habe heranwachsen sehen und mir fast jede der in dem Buche beschriebenen Reaktionen von ihm gezeigt wurde.

Schon seit drei Jahren werden viele der mikrochemischen Reaktionen in dem chemischen Laboratorium, dem ich die Ehre habe vorzustehen, von den Studierenden angewendet, die öfters durch Behrens selber in dieses Gebiet eingeführt werden. Ich war also in der Lage, über den wirklichen praktischen Wert dieser mikrochemischen Reaktionen, neben und im Vergleich mit den anderen Methoden der

1) So verweist z. B. Fresenius in der neuen Auflage seiner Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse bei Erwähnung mikrochemischer Reaktionen fortwährend auf Behrens' Abhandlung (Beiträge zur mikrochem. Analyse) in der Zeitschr. für anal. Chem. Bd. 30, S. 125.

qualitativen Analyse, mir ein auf Erfahrung begründetes Urteil bilden zu können. Dieses Urteil ist ein überaus günstiges.

Behrens' mikrochemischen Methoden folgend hat der Chemiker nur ein Mikroskop für etwas mehr als hundert Mark und ein Kästchen mit Reagenzien nötig, das in kaum einem Kubikdecimeter alles Erforderliche für Hunderte von Analysen birgt, um ein mächtiges Hilfsmittel bei der Hand zu haben, welches ihn in stand setzt, rasch und sicher komplizierte Gemenge zu entwirren und auch diejenigen Substanzen leicht und sicher aufzufinden, welche auf dem gewöhnlichen analytischen Wege nur mit Aufwand von viel Mühe und Zeit entdeckt werden können. Bei der Voruntersuchung, bei kontrolierenden Identitätsreaktionen mit im qualitativen Gange erhaltenen Niederschlägen (z. B. $Al(OH)_3$, AgCl), zur raschen Orientierung über die Zusammensetzung von Legierungen, ehe die quantitative Analyse derselben in Angriff genommen wird, leisten die mikrochemischen Methoden Vorzügliches, und auch im Laufe quantitativer Analysen können sie vortreffliche Dienste beweisen, wo es gilt, sich über das genügende Auswaschen von Niederschlägen zu vergewissern oder deren Reinheit vor der Wägung festzustellen. Man nehme als Beispiel die Untersuchung eines Gemenges von $BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$, $PbSO_4$, oder einer Lösung, die verschiedene Platinmetalle enthält, die Untersuchung von Sublimaten nach §§ 69, 70, oder die einer Bronze, und achte dabei noch auf den Vorteil, dafs der Gegenstand, welchem man die winzigen Teilchen für die Untersuchung entnimmt, unbeschädigt erhalten bleibt. Bei Anwendung mikrochemischer Methoden reicht man meistens mit einem Bruchteil eines Milligrammes an Untersuchungsmaterial aus, und damit werden, statt der flüchtigen Eindrücke der spektralanalytischen Methoden, Dauerpräparate erhalten, die jeweilig noch zu Kontrollreaktionen benutzt, oder dem Protokoll des Befundes als Belegstücke beigefügt werden können.

Für den Gerichtschemiker, der schon lange das Mikroskop bei seinen Untersuchungen und Entscheidungen benutzt, sind die mikrochemischen Methoden nahezu unentbehrlich und ihre Vorteile auf der Hand liegend. Im Unterrichtslaboratorium erscheint mir der Umstand von hoher Bedeutung, dafs bei der mikrochemischen Analyse gedankenloses Operieren ausgeschlossen ist. Der angehende Analytiker, will er überhaupt Resultate erhalten, ist zu weit schärferem Beobachten zu ungleich vorsichtigerem Operieren gezwungen, als auf dem ge-

wöhnlichen breit getretenen Wege der qualitativen Analyse. Der pädagogische Nutzen mikrochemischer Methoden steht zu dem der gewöhnlichen Analyse im umgekehrten Verhältnisse der in beiden Fällen gebrauchten Quantitäten von Untersuchungsmaterial. Sehr zu seinem Vorteil wird deshalb der Studierende der Chemie sich mit dem Mikroskop und dessen Anwendung für mikrochemische Reaktionen so vertraut machen wie mit dem Gebrauch des Lötrohrs, des Schwefelwasserstoffapparats und seiner anderen Geräte und Reagenzien.

Augenblicklich ist der Verfasser dieses Buches damit beschäftigt, auch für das Erkennen der wichtigsten organischen Körper mikrochemische Reaktionen zu suchen und für die qualitative Analyse von Gemengen organischer Verbindungen mikrochemische Methoden auszuarbeiten. Was er auf diesem Gebiete, auf welchem wir bis jetzt so schlecht ausgerüstet sind, zu Tage fördert, übertrifft die Erwartungen, und hoffentlich wird in nicht allzu langer Zeit das Fertiggestellte veröffentlicht werden. Die mikrochemischen Methoden der anorganischen Analyse werden dann eine ausgezeichnete Vorschule für jenes benachbarte Gebiet bilden.

Delft, im November 1894.

S. Hoogewerff.

Inhaltsangabe.

	Seite
Vorrede zur zweiten Auflage .	V
Vorrede zur ersten Auflage von S. Hoogewerff	VI
I. Teil. Allgemeine Methode und Reaktionen.	
I. Historisches	1
II. Ziel und Methode der mikrochemisch. Analyse	4
III. Apparat	11
IV. Reagentien	23
V. Reaktionen	30
1. Kalium	30
2. Natrium	32
3. Lithium	35
4. Caesium	37
5. Rubidium	38
6. Thallium	39
7. Silber	41
8. Magnesium	43
9. Beryllium	44
10. Mangan	46
11. Kobalt	48
12. Nickel	51
13. Zink	52
14. Cadmium	55
15. Cerium	57
16. Lanthan	58
17. Didym	59
18. Yttrium (Erbium)	61
19. Barium	62
20. Strontium	65
21. Calcium	68
22. Blei	72
23. Kupfer	75
24., 25. Quecksilber.	
24. Merkuroverbindungen . .	78
25. Merkuriverbindungen . . .	79
26. Gold	80
27., 28. Platin.	
27. Platinochlorid	82
28. Platinichlorid	82
29. Palladium	84
30. Iridium	85
31. Rhodium	86
32. Ruthenium	87
33. Osmium	87
34., 35. Zinn.	
34. Stannochlorid	88
35. Stannichlorid	89
36. Titan	90
37. Zirkonium	91
38. Thorium	93
39. Silicium	94
40. Kohlenstoff	97
41. Bor	98
42. Aluminium	99
43. Eisen	101
44. Chrom	102
45. Vanadin	103
46. Niob	105
47. Tantal	106
48. Wismut	107
49. Antimon	110
50., 51. Arsen.	
50. Arsensesquioxyd	112
51. Arsensäure	113
52. Phosphor	114
53. Stickstoff	116
54. Schwefel	120
55. Selen	123
56. Tellur	124
57. Molybdän	125

Seite
58. Wolfram 127
59. Uran 128
60. Chlor 129
61. Brom 131
62. Jod 132
63. Fluor 134
Übersichtstabelle 135

II. Teil. Anwendung mikrochemischer Reaktionen für die Untersuchung gemengter Verbindungen.

I. Systematischer Gang der Untersuchung.

1. Vorbereitende Prüfung.

64. Prüfung der Reaktion . . 139
65. Prüfung auf flüchtige Substanzen 140
66. Abdampfung 142
67. Auflösung 144
68. Sublimation 145
69. Sublimate ohne Vorbehandlung 146
70. Sublimate von Oxydationsprodukten 147
71. Sublimate von Chloriden . 148
72. Sublimation von Wasser . 150

2. Untersuchung auf nassem Wege.

73. Lösungen in Wasser . . . 151
74. Lösungen in Salpetersäure. Oxyde und basische Nitrate 152
75. Fällung von Chloriden und Jodiden 152
76. Fällung von Karbonaten . 153
77. Fällung von Oxalaten . . 154
78. Alkalimetalle und Magnesium 154
79. Untersuchung auf Säuren . 155
80. Phosphorsäure, Arsensäure . 156
81. Trennung der Alkalimetalle 157
82. Lösung in Salzsäure . . . 158
83. Untersuchung von Sulfaten 159
84. Sulfate der Bariumgruppe . 160
85. Sulfate von Bi, Ca, Na . . 161

Seite
II. Untersuchung von Wasser.
86. Qualitative Analyse von Wasser 162

III. Erze, Aufsuchung von Edelmetallen.
87. Sulfarseniate, Sulfantimoniate 164
88. Aufsuchung von Edelmetallen 166

IV. Mikrochem. Untersuchung von Gesteinen.

1. Untersuchung von Schliffen.

89. Reinigung von Dünnschliffen 169
90. Härteprüfung 169
91. Ätzung polierter Schliffe . 170
92. Prüfung auf Karbonate . 171
93. Färbung geätzter Schliffe . 171
94. Verfahren bei dem Färben 172
95. Färbung der Mineralien . 172
96. Färbung der Grundmasse . 173
97. Prüfung auf Phosphorsäure und Chlor 174
98. Prüfung auf Kalium und Aluminium 175
99. Zerteilung von Schliffen . 175
100. Ätzung und Zerteilung mit Fluorwasserstoff 176
101. Untersuchung der Feldspate 178

2. Untersuchung gepulverter Proben.

102. Härteprüfung 178
103. Ausziehen mit Wasser . . 179
104. Ausziehen mit Salzsäure . 179
105. Verfahren bei dem Ausziehen 180
106. Untersuchung der Lösung in Salzsäure 180
107. Anwendung auf holokrystallinische Gesteine 181
108. Hemikrystallinische Gesteine 182
109. Zersetzung durch Fluorwasserstoff 183
110. Wirkung von Fluorwasserstoff 184
111. Accessorische Mineralien . 185

V. Untersuchung von Glas.
112. Voruntersuchung 186

Seite

113. Zurichtung der Proben . . 187
114. Untersuch. auf Alkalimetalle 189
115. Behandlung mit Salzsäure 189
116. Untersuchung der Lösung in Salzsäure 190
117. Untersuchung farbiger Gläser 191

VI. Untersuchung von Legierungen.

A. Allgemeine Bemerkungen.

118. Zurichtung der Proben . . 194
119. Härteprüfung 195
120. Färbung durch Anlassen . 195
121. Ätzung 197
122. Fraktionierte Analyse . . 198

B. Einzelheiten der mikrochem. Untersuchung.

1. Eisen.

123. Kohlenstoff im Eisen . . 200
124. Silicium im Eisen . . . 201
125. Phosphor im Eisen . . . 202
126. Schwefel im Eisen . . . 202
127. Mangan im Eisen 203
128. Chrom im Eisen 203
129. Wolfram im Eisen . . . 204
130 Aluminium im Eisen . . 205
131. Nickel und Kupfer im Eisen 205

2. Kupfer und Kupferlegierungen.

132. Cuprooxyd im Kupfer . . 206
133. Schwefel, Phosphor, Arsen im Kupfer 206
134. Antimon, Wismut, Blei im Kupfer 206
135. Kupfer-Zinnlegierungen . 207
136. Mikrochem. Untersuchung von Bronze 207
137. Kupfer-Zinklegierungen . 208
138. Mikrochem Untersuchung von Messing 209
139. Statuenbornze 210
140. Kupfer-Aluminiumlegierung. 210

Seite

141. Kupfer mit kleinem Aluminiumgehalt 211
142. Kupfer und Silicium . . 211
143. Wirkung von Silicium . . 212
144. Mikrochem. Untersuchung von Siliciumbronze . . . 212
145. Legierungen mit Silicium und Aluminium 212
146. Kupfer und Mangan . . . 213
147. Kupfer und Nickel . . . 214

3. Legierungen von Blei, Zinn u. s. w.

148. Blei, Zinn und Antimon . 214
149. Abklatschmetalle 217
150. Lagermetalle 218

4. Legierungen der Edelmetalle.

151. Allgemeine Eigenschaften . 219
152. Goldlegierungen 221
153. Silberlegierungen 222
154. Platinlegierungen 222

VII. Untersuchung einiger Verbindungen von seltenen Elementen.

155. Gediegen Platin (Platinerz) 223
156. Aufschliessen von Platinerz 224
157. Untersuchung der Lösung . 226
158. Tantal und Niob führende Mineralien 228
159. Mineralien mit Th, Ti, Zr, Y 230
160. Titanate, Zirkoniate, Vanadin 232
161. Zinn und Wolfram . . . 234
162. Ceritmetalle mit trivalenten und bivalenten Metallen . 235
163. Chrom und Aluminium . 236
164. Aluminium und Beryllium 236
165. Beryllium und Magnesium 237
166. Beryllium, Eisen, Mangan und Zink 238
167. Beryllium, Aluminium, Yttrium, Eisen und Calcium . 239

I. Teil. Allgemeine Methode und Reaktionen.

I. Historisches.

Im Jahre 1877 erschien eine Arbeit von Bořicky über ein neues Verfahren für die chemische Untersuchung von Gesteinen.[1]) Diese kurze Abhandlung ist als der Ausgangspunkt einer neuen Anwendung des Mikroskops für wissenschaftliche Untersuchungen anzusehen. Vor etwa 50 Jahren wurden einzelne Reagentien in die mikroskopische Technik eingeführt, hauptsächlich von Botanikern: einige Jahre später hat Harting Krystalle einiger chemischen Verbindungen mikroskopischer Untersuchung unterworfen. Aus den Beschreibungen und Abbildungen krystallinischer Niederschläge, die er im zweiten Teil seines Werkes über das Mikroskop (1866) gegeben hat, geht hervor, dass von ihm mehrere der weiterhin zu beschreibenden Reaktionen zum Nachweis kleiner Quantitäten von Natrium, Calcium, Magnesium u. s. w. benutzt, und dass also die ersten Anfänge einer mikrochemischen Analyse auf ihn zurückzuführen sind. Für die Botaniker und Zoologen handelt es sich bei der Anwendung von Reagentien meistens um die Hervorbringung von Farbenkontrasten und von Quellungserscheinungen in mikroskopischen Präparaten von pflanzlichen und tierischen Geweben. Für Bořicky war Imbibition von vornherein ausgeschlossen, da er mit undurchlässigen Gesteinen zu arbeiten hatte. Er musste seinen Weg in anderer Richtung suchen. Was er nötig hatte, waren Reaktionen, welche sich für mikroskopische Beobachtung eigneten und Anwendung auf die winzigen Körner gestatteten, aus denen die Mehrzahl der krystallinischen Gesteine zusammengesetzt ist. Das Lösungsmittel,

1) Bořicky, Elemente einer neuen chemisch-mikroskopischen Mineral- und Gesteinsanalyse. Archiv der naturwissenschaftlichen Landesdurchforschung von Böhmen. Bd. III. Prag, 1877.

welches er für die Zersetzung der Silikate benutzte — Kieselfluorwasserstoff — ist kennzeichnend für seine Methode. Es dient ihm zum Aufschliefsen und gleichzeitig als universales Reagens. Einige andere Reagentien — Schwefelsäure, Chlor und Schwefelammonium — werden ab und zu herangezogen, um unsichere Reaktionen zu ergänzen und zu prüfen. Eine zweite Eigentümlichkeit seiner Methode liegt in der ausgedehnten Anwendung krystallographischer Kennzeichen. Den Grundsatz, für mikroskopische Reaktionen Verbindungen zu wählen, welche gut ausgebildete Krystalle liefern, haben alle späteren Forscher auf diesem Gebiet beibehalten.

Fünf Jahre später zeigte der Verfasser dieser Arbeit[1]), dafs für mikroskopische Reaktionen Verbindungen gewählt werden müssen, denen neben ausgesprochener Neigung zur Krystallbildung ein grofses Molekularvolumen eigen ist. Zum Aufschliefsen der Silikate diente Fluorwasserstoff, die hierbei entstandenen Fluosilikate und Fluoaluminate wurden durch Abdampfen mit Schwefelsäure in Sulfate umgewandelt und diese nach gebräuchlichen Methoden weiter untersucht und bestimmt. In der Theorie ist dies Verfahren weniger elegant und umständlicher als das von Bořicky vorgeschlagene, in der Ausführung ist es demselben überlegen durch die reiche Auswahl empfindlicher und untrüglicher Reaktionen. — Beide genannten Arbeiten beschränken sich auf Ermittelung der allgemein verbreiteten gesteinsbildenden Mineralien.

Von Streng in Gieſsen sind mehrere Mitteilungen über denselben Gegenstand erschienen.[2]) Durch ihn wurde eine gröfsere Zahl von Elementen in den Kreis der Untersuchung gezogen, zugleich wurden die Hilfsmittel um mehrere wertvolle Reaktionen bereichert und die Ausführung mikrochemischer Arbeiten durch geschickt ausgedachte Handgriffe erleichtert. Übrigens steht für ihn die mikroskopische Untersuchung nach morphologischen und physischen Kennzeichen im Vordergrund. Auf die optischen Eigenschaften und die Winkel der Krystalle, welche im Laufe der Untersuchung entstehen,

1) Behrens, Mikrochemische Methoden. Verslagen en Mededeelingen d. Kon. Akad. v. Wetenschapp. te Amsterdam, Natuurk. Afd. 1882. Abgedruckt in Ann. de l'Ec. Polyt. de Delft, Bd. I., 1885.

2) Streng, in: Berichte d. oberhess. Gesellsch. für Natur- u. Heilkunde Bd. XXII, XXIV; ferner in: N. Jahrb. f. Mineral. 1885, I, 1886, I, sowie in: Anleitung z. Bestimmen d. Mineralien, Gieſsen, 1890.

wird am meisten Gewicht gelegt. Die mikrochemische Untersuchung erscheint als schätzbares Hilfsmittel der Lötrohranalyse und der mikroskopischen Besichtigung von Schliffen.

Haushofer ist um dieselbe Zeit (1885) einen Schritt weiter gegangen. Sein Werk[1]) ist auf dem Titel als eine Anleitung zur Erkennung verschiedener Elemente bezeichnet, die mikroskopischen Reaktionen, wie bei Streng als ein Supplement der gebräuchlichen qualitativen Analyse. Näher besehen, enthält sein Werk mikroskopische Reaktionen für die Mehrzahl der Elemente, die Grundlage einer mikroskopischen Analyse. Mehrere der gebotenen Reaktionen sind freilich von geringem Wert, so läfst die Unterscheidung mehrerer nahe verwandter Elemente, wie Zink und Cadmium, viel zu wünschen übrig, indessen liegt die Tendenz der Arbeit trotz dieser Mängel klar zu Tage: alle Elemente, auch solche wie Tantal, Yttrium und Thorium, in den Bereich der mikroskopischen Analyse zu ziehen.

Das ein Jahr später erschienene Sammelwerk von Klément und Rénard[2]) (1886) steht, was den Umfang des abgehandelten Stoffes betrifft, auf gleicher Höhe mit der Anleitung von Haushofer. Es giebt eine wertvolle Übersicht sämtlicher bis dahin bekannt gemachter Reaktionen mit umfassenden litterarischen Nachweisen, daneben finden sich dieselben Mängel wie bei Haushofer, ohne wesentliche Verbesserungen. Die Erwartungen, welche der zweite Absatz des Titels anregt, bleiben grofsenteils unbefriedigt.

In einer umfassenden Darstellung hätten noch mehrere kürzere Mitteilungen erwähnt, und die Arbeiten von O. Lehmann, und von Michel Lévy und Bourgeois hätten ausführlich besprochen werden müssen, jedoch würde damit der Umfang dieser einleitenden Bemerkungen auf das Dreifache angewachsen sein. Mit dem Vorliegenden wird der Zweck erreicht sein, eine kurze Übersicht der Anfänge der mikrochemischen Analyse und ihrer Entwickelung in dem letzten Jahrzehnt zu geben und gleichzeitig in grofsen Zügen eine Vorstellung von der Aufgabe, die bei weiterer Ausbildung dieses neuen Zweiges der Chemie zu bewältigen ist.

1) Haushofer, Mikroskopische Reaktionen. Eine Anleitung zur Erkennung verschiedener Elemente unter dem Mikroskop, als Supplement der qualitativen Analyse. München, 1885.

2) C. Klément et A. Rénard, Réactions microchimiques à cristaux et leur application en analyse qualitative. Bruxelles, 1886.

II. Ziel und Methode der mikrochemischen Analyse.

Die Arbeiten von Haushofer und von Klément und Rénard haben den Mikroskopikern wertvolle Dienste geleistet, während sie in den chemischen Laboratorien keinen Eingang gefunden haben. Man könnte hieraus folgern, dafs Haushofers Idee nicht lebensfähig sei, und dafs die mikrochemischen Reaktionen dahin verwiesen werden sollten, von wo sie ausgegangen sind, in das Arbeitszimmer des Mikroskopikers.

Haushofers Gedanke läfst eine Verbesserung zu, wenn man ihm gröfsere Tragweite geben will. Ich glaube nicht zu weit zu greifen mit der Erwartung, dafs die mikrochemische Analyse durch fortgesetztes Studium zu einem System wird ausgebaut werden, das in Zeitersparnis und in Anspruchslosigkeit, was Raum und Gerätschaften betrifft, mit der Lötrohranalyse wird rivalisieren können, und das die Lötrohranalyse in vielen Fällen übertreffen wird, wo es auf Vielseitigkeit und Empfindlichkeit der Reaktionen ankommt. Der Nutzen, welchen eine solche Untersuchungsmethode der Chemie und allen mit ihr in Verbindung stehenden Zweigen der Wissenschaft und Technik bringen kann, ist so grofs und so augenfällig, dafs ich wohl alle, die an der Fortbildung der analytischen Chemie ein Interesse haben, auffordern darf, zur Erreichung dieses Zieles mitzuwirken.

Die Zurückhaltung, in der viele Chemiker noch verharren, ist wohl in erster Linie auf die vorgefafste Meinung zurückzuführen, dafs für mikrochemische Arbeiten eine lange Lehrzeit in dem Gebrauch des Mikroskops unerläfslich sei, dafs man ohne dieselbe in Gefahr komme auf Irrwege zu geraten, aus denen man sich nur durch umständliches Probieren und mit viel Überlegung wieder zurecht findet, und sodann auf die Unvollständigkeit und Mangelhaftigkeit der Reaktionen.

Die Bemerkungen von O. Lehmann über die Unzuverlässigkeit mikroskopischer Beobachtungen an Krystallen sind nicht ohne Bedeutung für die Beurteilung mikrochemischer Reaktionen. Ohne Zweifel ist die Messung von Krystallwinkeln unter dem Mikroskop mit mehr als einer Fehlerquelle behaftet. Ebenso ist nicht zu leugnen, dafs die Bestimmung der optischen Konstanten mikroskopischer Krystalle eine mifsliche und in vielen Fällen auch eine recht lästige Aufgabe ist, welche die Geduld des Arbeitenden auf eine harte Probe stellen kann. Durch eine ungewöhnliche Lage und durch ungünstige

Beleuchtung eines mikroskopischen Krystalles kann die Deutung des mikroskopischen Bildes aufserordentlich erschwert werden. Indessen beruhen alle diese Einwände auf morphologischen Schwierigkeiten; sie verlieren viel von ihrem Gewicht, sobald man statt der morphologischen Kennzeichen vor allem die chemischen Eigenschaften ins Auge faſst und hiermit eine mikrochemische an Stelle der mikroskopischen Analyse. Wären die mikrochemischen Reaktionen von Chemikern erdacht und ausgearbeitet worden, statt daſs die Anregung und erste Verwirklichung dieses Gedankens von Mikropetrographen ausgegangen ist, so wären Form und Flächenwinkel der Krystalle sicherlich nicht als Kennzeichen ersten Ranges aufgestellt worden. Sollen alle Elemente in den Bereich der mikrochemischen Analyse gezogen werden, so kommt dem chemischen Verhalten der Substanzen die erste Stelle unter den Kennzeichen zu, der Form die zweite, dem optischen Verhalten (Polarisation, Brechungsexponent) die dritte. Beispielsweise findet man, daſs ein Niederschlag, welcher in einer Lösung nach Zusatz von Platinchlorid entstanden ist, aus oktaëdrischen Kryställchen zusammengesetzt ist. Man ist alsdann zu dem Schlusse berechtigt, daſs man nicht mit Barium zu thun hat, dagegen würde es nicht statthaft sein, die Anwesenheit von Kalium zu folgern, es sei denn, daſs der Kreis der in Frage kommenden Verbindungen sehr beschränkt, die Wahrscheinlichkeit, auf Salze von Ammonium, Rubidium und Caesium zu stoſsen, sehr klein sei.

Bei einer reichlichen Auswahl von Reagentien und von charakteristischen Verbindungen wird man selbstverständlich Reaktionen den Vorzug geben, deren Produkte leicht wahrzunehmen und zu erkennen sind. Anstatt die sehr kleinen Krystalle des Karbonats oder des Oxalats als Grundlage einer mikrochemischen Reaktion auf Calcium zu nehmen, wird man hierfür die viel gröſseren Krystalle des Sulfats wählen; aus demselben Grunde wird man dem Chlorid des Silbers das Chromat vorziehen.

Geht man in dieser Weise vor, so wird auch der letzte Einwand hinfällig; die Notwendigkeit, zu starken Vergröſserungen zu greifen, deren Gebrauch eine längere Gewöhnung voraussetzt und auch, wegen des beschränkten Gesichtsfeldes, von geübten Mikroskopikern gern gemieden wird. Nur ausnahmsweise wird man zu 200facher Vergrösserung greifen müssen, in der Regel wird man mit 50facher Vergrösserung ausreichen, deren Gesichtsfeld Objekte von 3 mm Durch-

messer aufnehmen kann. Übung und Erfahrung sind ohne Zweifel unerlässliche Vorbedingungen schneller und erfolgreicher Arbeit, doch wird ein Chemiker, der von Zeit zu Zeit das Mikroskop benutzt hat, ohne Schwierigkeit im Laufe einiger Wochen die wichtigeren mikrochemischen Reaktionen durchprobieren können und alsdann in der Lage sein, den Anforderungen zu genügen, welche ich glaube stellen zu müssen. Dies Durchprobieren der Reaktionen halte ich für unerläfslich; Abbildungen und Beschreibungen können niemals die unmittelbare Anschauung und die Beobachtung des Verlaufes einer Reaktion ersetzen. Wer ohne derartige Vorbereitung mikrochemische Untersuchungen ausführen will, wird wenig Aussicht auf Erfolg haben, und wird gewifs mit unsicherem Umhertappen viel mehr Zeit und Arbeit verlieren, als er zu ersparen meinte.

In der Sammlung mikrochemischer Reaktionen von Klément und Rénard und ebenso in Strengs Anleitung[1]) zu mikrochemischen Versuchen stöfst man auf bedauerliche Lücken; u. a. findet man keine Reaktion, mittelst deren man Cadmium neben Zink, Nickel neben Kobalt erkennen kann, und was schlimmer ist, mehrere der aufgeführten Reaktionen lassen viel zu wünschen übrig. Ich habe mich damit begnügt einige der Mängel anzudeuten, weil es mir wichtiger scheint, die Gesichtspunkte darzulegen, welche nach meiner Meinung bei der Wahl mikrochemischer Reaktionen als mafsgebend gelten müssen.

1. Ein Minimum von Substanz. Von dieser Forderung ist die mikrochemische Analyse ausgegangen. Um derselben in weitestem Umfange gerecht zu werden, reicht man indessen nicht mit Vergröfserung der Objecte aus. Um mit Hundertteilen, in einigen Fällen selbst mit Millionteilen eines Milligramms (Chlor, Magnesium, Platin, Thallium) arbeiten zu können, ist grofse Empfindlichkeit der Reaktionen nötig. Die Empfindlichkeit einer mikrochemischen Reaktion kann durch Zusammenwirken mehrerer Faktoren gesteigert werden, durch geringe Löslichkeit des charakteristischen Reaktionsprodukts, durch grofses Molekularvolumen desselben und mindestens ebensosehr durch seine Fähigkeit grofse Krystalle zu bilden; endlich kommt für die Erreichung des höchsten Grades von Empfindlichkeit auch möglichste Kleinheit der Probetropfen in Betracht, oder, mit anderen Worten, möglichst weit getriebene Konzentration von Substanz und Reagens.

1) Anleitung zum Bestimmen der Mineralien. Gieſsen, 1890.

Als Beispiel mag der mikrochemische Nachweis von Schwefel herangezogen werden. Hierfür können drei Verbindungen in Betracht kommen: Bariumsulfat, Calciumsulfat, und Caesiumalaun. Ihre Löslichkeitsverhältnisse sind 1:400 000; 1:400; 1:200. Aus der Zusammenstellung derselben erhellt sogleich, warum Chlorbarium das allgemein gebräuchliche Reagens für Schwefelsäure ist, während Chlorcalcium nur ausnahmsweise für diesen Zweck benutzt wird. Die Sache liegt anders, wenn es sich um mikrochemischen Nachweis handelt. Hier wird die Wahl des Reagens durch die Erwägung bestimmt, dafs Bariumsulfat in aufserordentlich kleinen Körnern ausfällt, während Calciumsulfat wohl begrenzte charakteristische Krystalle liefert, zu deren Erkennung 100fache Vergröfserung ausreicht. Während der Probetropfen langsam verdunstet, nimmt die Zahl und Gröfse der Krystalle beständig zu, so dafs es mit einiger Übung möglich ist, auf diesem Wege 0,00019 mg (0,19 μg) Schwefel nachzuweisen. Führt man die Schwefelsäure in Caesiumalaun über, so läfst sich die Empfindlichkeit noch weiter treiben; trotz gröfserer Löslichkeit gelingt es 0,12 μg Schwefel als Caesiumalaun sichtbar zu machen. Die Ursache ist in dem grofsen Molekularvolumen und in der Gröfse der Krystalle des Caesiumalauns zu suchen. Bleisulfat vereinigt ausgeprägte Neigung zu Krystallbildung mit grofsem Molekularvolumen und geringer Löslichkeit (1:23 000); dementsprechend gelingt es, mittelst Bleisalzen die Grenze der Reaktion bis 0,006 μg Schwefel vorzuschieben.

Für den Nachweis von Silber unter dem Mikroskop kann man die Krystallisation seines Chlorids aus ammoniakalischer Lösung verwenden. Ein zweites Verfahren beruht auf der Fällung von krystallisiertem Silberchromat aus sauren Silberlösungen. Die Empfindlichkeit dieser beiden Reaktionen ist nahezu dieselbe, obwohl das Molekularvolumen des Chromats nicht viel gröfser ist als das Molekularvolumen des fast unlöslichen Chlorids. Die Grenze unzweifelhafter Reaktion liegt in beiden Fällen bei 0,15 μg Silber, diese kleine Substanzmenge verteilt sich aber bei Anwendung des Chlorids auf eine grofse Zahl von Krystallen, welche so klein ausfallen, dafs man 300fache Vergröfserung anwenden mufs, um die Würfelform an ihnen feststellen zu können, während die Krystalle des Chromats grofs genug sind um ohne Mühe bei 50facher Vergröfserung erkannt zu werden. Dieser Fall zeigt in schlagender Weise den Einfluſs, welchen die Gröfse

der Krystalle auf die Empfindlichkeit mikrochemischer Reaktionen hat. Die Empfindlichkeit wird hier durch Anhäufung des charakteristischen Reaktionsproduktes um eine kleine Zahl von Krystallisationsmittelpunkten gesteigert. Amorphe Niederschläge haben wenig Wert für mikrochemische Reaktionen. Dasselbe gilt für Farbenänderungen in Flüssigkeiten, auch dann, wenn dieselben sehr intensiv sind. Die Beurteilung der Farbe pulveriger Niederschläge und farbiger Flüssigkeiten wird um so unsicherer, je weiter man die Vergrößserung treibt.

Die Beeinflussung der Empfindlichkeit durch die Größe der Probetropfen liegt auf der Hand. Man konzentriert so weit wie möglich, man wendet die Reagentien in gesättigter Lösung, am besten, soweit thunlich, in Pulverform an, und arbeitet mit kleinen Probetropfen. Tröpfchen von 1 mm^3, auf welche sich die Grenzwerte der Reaktionen beziehen, breiten sich auf den Objektträgern zu Scheibchen von 2 mm Durchmesser aus, die bei 50facher Vergrößserung in ganzer Ausdehnung übersehen werden können.

2. Ein Minimum von Zeit. Vielleicht hätte diese Forderung obenan gestellt werden sollen. Sie muß vor allem erfüllt werden, wenn die mikrochemische Analyse allgemeine Verbreitung finden soll. Für Petrographen war es von größter Bedeutung, mit Hilfe mikrochemischer Reaktionen kleine Splitter der Gemengteile feinkörniger Gesteine untersuchen zu können. Soll das mikrochemische Verfahren in chemischen und technischen Laboratorien Eingang finden, so kommt es vor allem darauf an, mit seiner Hilfe den Zeitaufwand bei chemischen Untersuchungen abzukürzen.[1])

Zu diesem Ende wird man gut thun, alle Reaktionen auszuschließen, welche langwierige Vorbereitungen erfordern, ebenso alle Reaktionen von trägem Verlauf. Aus diesem Grunde ist die von Streng vorgeschlagene Reaktion auf Beryllium, mittelst Krystallisation

---

1) Die Untersuchung einer Lösung, worin Calcium, Magnesium, Zink, Mangan, Kobalt und Nickel enthalten waren, ließ sich in 40 Minuten bewerkstelligen; für die Untersuchung einer anderen Lösung, welche Silber, Quecksilber, Blei, Wismut, Zinn, Arsen und Antimon enthielt, war eine Stunde nötig. Eine solche Untersuchung läßt sich auf einem langen Objektträger ausführen, so daß alle Endprodukte neben einander auf demselben Platz finden. Eine Ersparnis an Raum, die auch nicht gering zu achten ist.

des Chloroplatinats, zurückzuweisen, weil die Krystallbildung nur in einem Exsiccator vor sich geht. Ebenso ist die Fällung von Zirkonium mittelst Kaliumsulfat auszuschliefsen, weil dieselbe erst nach Ablauf einer halben Stunde sichtbar wird. Noch minder eignet sich die alte, von Haushofer aufs neue empfohlene Methode der Scheidung von Nickel und Kobalt mittelst Oxalsäure und Ammoniak für mikrochemische Arbeiten. Sie hat den Fehler, dafs die Reaktion sich bisweilen einen halben Tag hinzieht.

Filtration kommt nur ausnahmsweise in Anwendung, wo man ohne dieselbe auf wertvolle Reaktionen würde verzichten müssen, die nicht anders als in vollkommen klaren Lösungen auszuführen sind. Hier zeigt sich die Anwendung schwerlöslicher und zugleich gut krystallisierender Verbindungen von der vorteilhaftesten Seite. Soll man nach dem gebräuchlichen Verfahren Calcium und Magnesium neben Aluminium nachweisen, so mufs man damit anfangen, das Aluminium mit Schwefelammonium oder mit Ammoniak zu fällen, hiernach mufs das Calcium mittelst Ammoniumoxalat abgeschieden und zuletzt das Magnesium durch Natriumphosphat aus ammoniakalischer Lösung gefällt werden. Bei diesem Verfahren ist man genötigt, zweimal zu filtrieren, man hat inzwischen recht lange auf die vollständige Fällung des Calciumoxalats zu warten, und noch länger auf die Ausscheidung kleiner Mengen von Magnesium. Man kann nicht wohl anders zu Werke gehen, weil die Trübung der Flüssigkeit durch das ausgeschiedene Aluminiumhydroxyd und Calciumphosphat die Wahrnehmung mikrokrystallinischer Niederschläge unmöglich machen würde. Bei Anwendung mikrochemischer Reaktionen geht man in ganz anderer Weise vor. Auf Zusatz von Schwefelsäure zu der Lösung der drei Metalle scheidet sich das Calciumsulfat $CaSO_4 2H_2O$ in nadelförmigen Kryställchen ab; nach Zusatz von Caesiumsulfat liefert derselbe Tropfen grofse Krystalle von Caesiumalaun; endlich fügt man ein wenig Chlorammonium nebst einem Übermafs von Ammoniak zu und bewerkstelligt in der trüben Flüssigkeit durch Zusatz von Natriumphosphat die Fällung des Magnesiums. Das Ammonium-Magnesiumphosphat scheidet sich aus warmen Lösungen in gut entwickelten Krystallen ab, die auch bei grofser Kleinheit noch so charakteristisch gestaltet sind, dafs nur ein grofses Übermafs von Calcium und Aluminium sie der Wahrnehmung würde entziehen können.

3. Zuverlässigkeit. Um als zuverlässig zu gelten, muſs eine Reaktion folgenden drei Bedingungen genügen: Ihr Eintreten muſs derart sein, daſs es keinen Zweifel bestehen läſst, ihr Verlauf und ihr Endprodukt muſs ohne Schwierigkeit wahrzunehmen sein, endlich müssen beide, oder doch jedenfalls das Endprodukt, charakteristisch sein. — Reaktionen, welche durch kleine Änderungen der Temperatur oder der Zusammensetzung des Lösungsmittels beeinfluſst werden, haben keinen Wert. Hierher gehört die Unterscheidung von Cadmium und Zink mittelst Oxalsäure, weil diese in hohem Grade von dem Säuregehalt der Lösung beeinfluſst wird, und gleichfalls die Abscheidung von Antimon und von Barium als Bariumantimonyltartrat, weil dieselbe durch die Anwesenheit von Verbindungen anderer Metalle und groſser Mengen von Alkalisalzen beeinträchtigt wird.

Abänderung der Form (bisweilen auch der Farbe) von charakteristischen Verbindungen durch die Anwesenheit eines dritten oder vierten Elements ist eine häufig vorkommende Erscheinung. Im günstigen Fall führt sie zu neuen Reaktionen, wofür als Beispiele dienen mögen: die Veränderung von Thallochlorid in Gegenwart von Goldchlorid und das merkwürdige Verhalten von Zink-Mercuri-Sulfocyanat in Gegenwart sehr kleiner Mengen von Kupfer. Meistens bringt sie unliebsame Störungen, durch Verdecken von Reaktionen und durch Verwischen charakteristischer Einzelheiten. Es kommt recht oft vor, daſs Reaktionen, welche in einfachen Lösungen von groſsem Wert sind, durch derartige Störungen in gemischten Lösungen unbrauchbar gemacht werden. So kann man Cadmium und Zink recht gut mit Hilfe von Oxalsäure auffinden, sind aber beide genannten Metalle in einem Probetropfen zugegen, so zeigt Oxalsäure nur die Anwesenheit von Zink an. — Ist neben Zink wenig Magnesium zugegen, so fällt Oxalsäure nur formlose Knollen, herrscht das Magnesium vor, so entsteht ein gut krystallisierendes Doppeloxalat, dessen Form (hexagonale Täfelchen) mit der Stäbchenform des Zinkoxalats nichts gemein hat. — In Lösungen, die gleich viel Barium und Strontium enthalten, zeigt Schwefelsäure das Barium nicht an; man erhält Mischkrystalle von der Form des Strontiumsulfats. — Calciumtartrat und Calciumkarbonat krystallisieren leicht und schön aus Lösungen, die kein Barium enthalten, ist letzteres zugegen, so erfolgen pulverige und sphärolitische Niederschläge, in denen keines von beiden Metallen zu erkennen ist. — Chlorkalium bewirkt eigen-

tümliche Formveränderungen an den Krystallen von Chlorblei, Chlorammonium kann die Entstehung der Krystalle gänzlich verhindern. Der störende Einfluſs von Ammoniumsalzen bei vielen Reaktionen ist wiederholt untersucht worden; viel weniger bekannt ist der nicht minder störende Einfluſs von Borsäure und von löslichen Boraten, wodurch u. a. die unterscheidenden Kennzeichen mehrerer Tartrate und Oxalate völlig verwischt werden.

Im Interesse der Bequemlichkeit bei den Beobachtungen, die nicht allein für schnelle Ausführung, sondern auch mit Rücksicht auf die Genauigkeit der Untersuchungen zu wünschen ist, dürfen die charakteristischen Krystalle nicht so klein ausfallen, daſs man zu 400facher oder gar 600facher Vergröſserung greifen muſs, um sie deutlich zu sehen. Noch ungünstiger gestaltet sich die Sachlage, wenn sehr kleine Krystalle von pulverigen oder flockigen Substanzen in überwiegender Menge begleitet sind; die Auffindung der Kryställchen kann hierdurch auſserordentlich mühsam und auch unsicher gemacht werden.

III. Apparat.

1. Das Mikroskop. Jedes Mikroskop, das Wechsel der Vergröſserung von 50fach bis 200fach gestattet, kann zu mikrochemischen Beobachtungen benutzt werden. Wünschenswert, wenngleich nicht unerläſslich, sind Nicolsche Prismen und Einrichtung zum Messen von Krystallwinkeln und Auslöschungswinkeln (Fadenkreuz und drehbarer Tisch oder aufgesetzte Drehscheibe). Künstliche Beleuchtungsapparate und Linsenkombinationen für die Beobachtung von Axenbildern (Abbescher Beleuchtungsapparat, Bertrandsche Linsen) sind entbehrlich. Dasselbe gilt von den teuren und nicht sehr dauerhaften Immersionsobjektiven, die für chemische Arbeiten unbequem sind und auch viel zu starke Vergröſserungen geben. Bewegliche Objekttische mit Schlittenverschiebung sind zu verwerfen, da sie bei chemischen Arbeiten zu sehr Beschädigungen ausgesetzt sind. Heizbare Objekttische können bei biologischen und petrographischen Untersuchungen gute Dienste leisten; für mikrochemische Reaktionen ist ihre Wirkung viel zu langsam.

Von besonderer Wichtigkeit ist der Abstand zwischen dem Objekt und der untersten Linse des Mikroskops (Objektabstand), der für das schwächste Objektivsystem mindestens 20, für das stärkere mindestens

3 mm betragen soll. Ein grofser Objektabstand erleichtert das Einstellen der Präparate und macht es möglich, unter dem Mikroskop Reagentien zuzufügen und andere Arbeiten an den Präparaten auszuführen (Härteprüfung, Auslesen mit der Präpariernadel), aufserdem läuft man wenig Gefahr, die unterste Linse zu beschädigen. — Kommt es darauf an, das Unterscheidungsvermögen des Mikroskops nach Möglichkeit zu steigern, so ist man auf Kombination von starken Objektiven mit schwachen Ocularen angewiesen, die gegenwärtig von allen Mikroskopverfertigern angewendet wird. Dem Chemiker ist, bis jetzt wenigstens, hieran weniger gelegen, als an den Vorteilen eines grofsen Objektabstandes, er bedient sich deshalb vorzugsweise schwacher Objektive und stark vergröfsernder Oculare. Die Mehrzahl der in den folgenden Abschnitten enthaltenen Beobachtungen sind mit einem Objektiv ausgeführt, das bei einem Objektabstand von 30 mm je nach dem gewählten Ocular Vergröfserungen von 20 bis 90fach giebt. Mit einem schwachen Ocular ist der Durchmesser des Gesichtsfeldes 3 mm. Bei so grofsem Objektabstand ist ein besonderer Schutz für die unterste Linse nur ausnahmsweise nötig: häufiges Abspülen und Abwischen mit staubfreiem Filtrierpapier oder mit reinem weichem Leinen genügt, um sie mehrere Jahre in gutem Stande zu halten. Allerdings möchte ich Schwefelwasserstoff aus dem Arbeitsraum für mikrochemische Untersuchungen verbannt sehen und die Anwendung von Schwefelammonium auf einzelne Reaktionen beschränken, wobei man dafür zu sorgen hat, dasselbe zu beseitigen, sobald es seinen Dienst gethan hat. Salzsäure und Salpetersäure, die meistens in verdünntem Zustande und in kleiner Quantität zur Anwendung kommen, erfordern keine besonderen Vorsichtsmafsregeln, solange man nicht zu stärkeren Objektiven übergeht; dagegen mufs man mit Fluorwasserstoff und mit Fluorammonium auch bei grofsem Objektabstand vorsichtig zu Werke gehen. Als Schutzmittel bietet sich zunächst Bedeckung des Probetropfens mit einer Glasplatte, die durch untergelegte Glasfäden aufser Berührung mit der Flüssigkeit gehalten wird.[1]) Dies Verfahren ist

1) Streng benutzt grofse Deckgläser, auf deren Ecken kleine Stücke Kork geklebt sind. Solche Deckgläser sind wegen ihrer Zerbrechlichkeit nicht gut zu putzen. Um die Verdunstung von Tropfen zu verzögern, gebrauche ich kleine Uhrgläser und quadratische Stücke von Objektträgern, deren Ecken in der Gebläseflamme abgerundet und etwa 1,5 mm aufgebogen sind.

nicht bequem und läfst oftmals den gewünschten Zweck nicht erreichen. Dagegen ist es unter allen Umständen thunlich und durchaus zweckentsprechend, die Unterlinse des Objektivs zu bedecken. Zu diesem Ende bringt man ein Tröpfchen Wasser oder Glycerin auf dieselbe und legt ein rundes Deckglas auf, oder in Ermangelung eines solchen ein Scheibchen Glimmer, welches man aus einem auf Kork gelegten dünnen Glimmerblatt mit einem scharfen Korkbohrer ausschneiden kann. Selbstverständlich müssen Objektive, welche in dieser Weise geschützt wurden, sorgfältig abgespült und abgewischt werden, bevor das Mikroskop zur Seite gesetzt wird.

Messung der mikroskopischen Krystalle mittelst des Ocularmikrometers kann als Hilfsmittel zur Orientierung in einem verwickelten mikroskopischen Bilde dienen, in einzelnen Fällen auch zur Unterscheidung verschiedener Verbindungen mit gleicher Form aber ungleicher Grösse der Krystalle. Der Gebrauch des Ocularmikrometers ist so einfach, dafs keine Anweisung und vorhergehende Übung nötig ist. Dagegen mögen einige Bemerkungen über die Reinigung des Mikrometerplättchens Platz finden. Wenige Mikrometeroculare bleiben ohne weiteres Zuthun in gutem Stande, in den meisten stellen sich dunkle Stäubchen ein, deren Zahl allmählich so zunimmt, dafs man daran gehen mufs, das Plättchen herauszunehmen, um es zu reinigen. Man beachte hierbei, ob die Teilung der Ober- oder der Unterlinse des Oculars zugekehrt ist. Nachdem die gröberen Stäubchen mit einem weichen Pinsel abgekehrt sind, kann die glatte Seite in gewöhnlicher Weise geputzt werden. Die geteilte Seite überfährt man in der Richtung der Teilstriche mit einer frischen Schnittfläche von Holundermark oder man gieſst, nach Hartings Vorschrift, einen Tropfen Collodion auf und zieht nach zehn Minuten das sich leicht ablösende Häutchen ab. Dies Mittel entfernt allen Staub, auch aus den feinen Ritzen der Teilung, ohne Gefahr von Beschädigung.

Abbildungen von mikroskopischen Krystallen anzufertigen ist nicht jedermanns Sache. Diejenigen, welche sich mikrochemischer Reaktionen als Hilfsmittel bei qualitativen Analysen bedienen, haben keine Veranlassung sich mit dieser Aufgabe zu beschäftigen, dagegen ist die Möglichkeit, unbekannte Krystallgebilde in richtigen Gröſsenverhältnissen skizzieren zu können, von groſsem Wert für ein eingehendes Studium, zumal wenn neben den Skizzen kurze Aufzeichnungen

über die Entstehungsweise dieser Gebilde gemacht werden. Der photographische Apparat kann hierbei den Zeichner nicht ersetzen, weil es schwierig ist, von farblosen, stark lichtbrechenden Krystallen gute photographische Bilder zu erzielen, und weil mit den gut entwickelten und richtig gestellten Individuen unvollkommene Krystalle und unentwirrbare Aggregate abgebildet werden. Übrigens empfiehlt sich die Anwendung eines vertikalen Apparats. Die ansehnliche Höhe bringt freilich einige Übelstände mit sich, welche bei Anwendung einer horizontalen Camera wegfallen, doch giebt der Vorteil, daſs die Präparate während der Abbildung in der Lage verbleiben, in welcher sie sich bei der Darstellung und Beobachtung befanden, den Ausschlag zu Gunsten des vertikalen Apparats.

Eine einfache, leicht zu handhabende camera lucida (Zeichnenprisma) ist ein wertvoller Hilfsapparat für diejenigen, die wenig Übung im mikroskopischen Zeichnen besitzen, und leistet auch geübten Beobachtern willkommene Dienste, um sicher und ohne viel Mühe bei dem Entwerfen der Zeichnungen die richtigen Gröſsenverhältnisse einzuhalten. Für das Anlegen von Schattierungen ist sie nicht zu brauchen. Man darf übrigens nicht erwarten, ohne einige Übung mit dem Zeichnenprisma die Umrisse der Objekte genau wiedergeben zu können. Um die Vergröſserungszahlen für die Zeichnungen zu ermitteln, legt man das geteilte Plättchen des Ocularmikrometers auf den Objekttisch, überträgt die Teilung (0,1 oder 0,05 mm) mittelst der camera lucida auf Papier und miſst mit einem Millimeterstabe.

Komplizierte Beleuchtungsappazate sind überflüssig. Eine gute Mikroskopierlampe kann für Beleuchtung der Objekte von oben her von Nutzen sein; an dunklen Tagen auch für Beleuchtung mit durchgehendem Licht.

Durch Anwendung des Mikrospektroskops kann das Aufsuchen einiger Elemente (u. a. von Didym und von Erbium) erleichtert werden. Im ganzen wird der Apparat wenig benutzt, weil das Einstellen der Objekte mühsam und zeitraubend ist.

Zum Schluſs noch einige Bemerkungen über Ankauf und Prüfung eines Mikroskops für chemische Arbeiten. Reichlich ausgestattete Instrumente, die auch für petrographische Untersuchungen ausreichen, berechnet die Firma W. & H. Seibert in Wetzlar mit 250 Mk. (Stativ 11). Als besonders preiswürdig und hauptsächlich

für mikrochemische Arbeiten bestimmt, ist das Mikroskop 7 b derselben Firma zu nennen (150 Mk.). Dasselbe (Fig. 1) ist mit einem drehbaren, von 2 zu 2 Graden geteilten Objekttisch, mit polarisierenden Prismen, mit zwei Objektiven (0 und 3, von 44,4 und 8,5 mm Brennweite und zwei Oculären (II und IV) ausgestattet, deren eines ein Fadenkreuz, das andere ein Mikrometerplättchen enthält. Die Vergrößerungen sind 40, 80, 150 und 300, der Objektabstand des schwächeren Objektivs ist nahezu 50 mm. Wo nicht äußerste Sparsamkeit geboten ist, empfiehlt sich Ausstattung mit Trieb und Zahnstange (20 Mk.) für schnelle Einstellung, und mit Konus und federnder Zange (15 Mk.) zum schnellen Wechseln der Objektive an Stelle der unbequemen und zeitraubenden Verschraubung.

Fig. 1. Mikroskop (7 b) von W. & H. Seibert für mikrochemische Arbeiten. $^1/_6$ der wahren Größe.

Als Probeobjekte für das schwächste Objektiv eines Mikroskops, das zu chemischen Arbeiten dienen soll, sind Kaliumchloroplatinat und Gips zu empfehlen, beide aus Lösungen abgeschieden, die so weit verdünnt sind, daß die Krystallbildung erst nach Ablauf einer Minute beginnt. Unter diesen Umständen muß das schwächste Objektiv nach fünf Minuten die Oktaëder des Chloroplatinats und die schiefen, oft zu Schwalbenschwanzzwillingen verwachsenen Prismen des Gipses ohne Schwierigkeit und vollkommen deutlich sichtbar machen. Für das stärkere Objektiv kann Ammonium-Magnesiumphosphat benutzt werden, aus einer warmen ammoniakalischen Lösung (1 T. Magnesium, 20000 Wasser) durch Natriumphosphat gefällt, oder Chlorsilber, bei 2000facher Verdünnung aus einer Lösung in verdünnter Ammoniakflüssigkeit krystallisiert.

Nächst dem Mikroskop sind die Objektträger zu erwähnen, welche bei mikrochemischen Arbeiten vielseitige Anwendung finden und dementsprechend auch höheren Anforderungen genügen müssen, als bei anderweitigen mikroskopischen Beobachtungen. Bei mikrochemischen Arbeiten dienen sie nicht allein als Unterlage für die

Untersuchungsobjekten, sondern auch an Stelle von Reagiergläsern und von Abdampfschalen. Demgemäfs müssen sie schnellen Wechsel der Temperatur aushalten ohne zu springen und dürfen von Säuren und alkalischen Flüssigkeiten auch bei Siedhitze nicht merklich geätzt werden. Objektträger, die von Seibert in Wetzlar und von Fuefs in Berlin bezogen waren, haben sich als genügend dünn und gut gekühlt erwiesen. Mit einiger Vorsicht kann man Schwefelsäure auf ihnen verdampfen, was einer Erhitzung auf 300° entspricht. Mufs man schnell und auf hohe Temperatur erhitzen, so bringe man das Objekt nicht auf die Mitte, sondern in eine Ecke der Glasplatte. Ab und zu wird auch bei aller Vorsicht ein Objektträger zerspringen, man thut deshalb gut, sich mit einem Vorrat derselben zu versehen, und bei feineren Arbeiten, wo es darauf ankommt, Substanzverlust auszuschliefsen, das Erhitzen und Abdampfen über einem Porzellanteller auszuführen.

Aufser Objektträger gewöhnlichen Formats (76×26 mm) ist ein kleiner Vorrat von kürzeren erforderlich, die man sich durch Halbierung der eben erwähnten verschafft oder man nimmt Objektträger von dem Format, das bei Petrographen gebräuchlich ist (48×28 mm). Man gebraucht die kurzen Objektträger für Winkelmessungen, da die längeren hierbei häufig an den vertikalen Teil des Stativs stofsen, aufserdem dienen sie zum Auffangen flüchtiger Substanzen bei mikrochemischen Destillationen und Sublimationen, und zum Bedecken von Tropfen, die behufs langsamer Krystallisation gegen Staub und schnelle Verdunstung geschützt werden müssen. Für die beiden letztgenannten Anwendungen ist es zweckmäfsig, die Ecken von einigen kurzen Objektträgern in der Gebläseflamme abzurunden und derart zu stauchen, dafs vier Füfschen von 1 bis 1,5 mm Höhe entstehen.

Deckgläser kommen bei mikrochemischen Arbeiten verhältnismäfsig selten zur Verwendung, und niemals zum Bedecken der Probetropfen. Runde Deckgläser von 10 mm Durchmesser dienen zum Schutz der Objektive (s. S. 12), mit einem Dutzend derselben reicht man geraume Zeit. Aufserdem braucht man quadratische Deckgläser von 18 mm Kantenlänge (2—3 Dutzend) für schnelles und starkes Erhitzen, das auf Objektträgern nicht so gut auszuführen wäre[1])

1) Für schnelles und starkes Erhitzen sind dünne Plättchen von farblosem Glimmer sehr zu empfehlen. Man spaltet Platten von 6—8 cm (von

und zum Bedecken von Platinlöffelchen bei Destillationen und Sublimationen.

Gefirnifste Objektträger. Für Reaktionen, welche die Anwendung von Fluorwasserstoff, Kieselfluorwasserstoff oder Fluorammonium erfordern, müssen Objektträger benutzt werden, die mit einer dünnen Schicht Kanadabalsam überzogen sind.

Man erhitzt Kanadabalsam in einer Abdampfschale mit flachem Boden, bis er sich nach dem Erkalten pulvern läfst und löst das Pulver in Benzen zu einem Firnis von öliger Konsistenz. Mit diesem Firnis übergiesst man gelinde erwärmte Objektträger, lässt abtropfen und trocknet bei 50° etwa vier Stunden lang. Allzugrofse Härte und Sprödigkeit kann durch Zusatz von weichem Balsam zu dem Firnis korrigiert werden. Klare und vollkommen erhärtete Überzüge von Kanadabalsam kann man ohne Schaden durch Waschen mit kaltem Wasser und behutsames Abreiben mit einem weichen Tuch reinigen. Wasser und verdünnte Säuren darf man lange Zeit darauf stehen lassen, dagegen werden sie durch Lösungen von Alkalien und auch durch Ammoniak schnell getrübt und erweicht.

Seitdem dünne Platten von nahezu farblosem Celluloïd im Handel sind (u. a. von Dr. R. Muencke, Berlin, Luisenstr. 58 zu beziehen) verdienen diese, ihrer Dauerhaftigkeit und Formbarkeit halber den Vorzug vor gefirnifstem Glas. Man formt sie durch Pressen zwischen Glasplatten oder Uhrgläsern, die durch Eintauchen in siedendes Wasser erhitzt sind. Von Säuren werden sie bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, durch Alkohol und durch Alkalien werden sie getrübt.

Zum Abdampfen von Fluorwasserstoff, zu Sublimationen, zum Glühen und Aufschliefsen benutzt man kleine Platinlöffel, von 9 bis 15 mm Durchmesser. Löffel mit angenietetem Stiel sind zu verwerfen, weil es unmöglich ist, die Fuge zwischen Löffel und Stiel vollkommen zu reinigen[1]); man wähle deshalb solche, die aus einem

---

Dr. R. Muencke, Berlin, Luisenstrasse 58 zu beziehen) zu beliebiger Dünne, und zerschneidet die abgespaltenen Blätter mit einer scharfen Schere.

1) Es empfiehlt sich, die Löffelchen in dicken Gipsbrei einzuformen. Sie werden zu dem Ende von aufsen mit ein wenig Öl befeuchtet bis an den Rand in eine mit Gipsbrei gefüllte Papp- oder Holzschachtel eingedrückt. Nach dem Glattstreichen, Erhärten und Trocknen der Masse nimmt man die Löffelchen heraus und tränkt den Gips mit Schellackfirnifs, bis er schwach

Stück gestanzt sind, mit einem kurzen Ansatz statt des Stiels, an dem man sie mit der Platinpinzette faſst. Eine Lötrohrpinzette ist hierfür recht brauchbar, sonst ist für mikrochemische Arbeiten eine weniger steife Pinzette gewöhnlicher Form vorzuziehen. Man läſst eine solche mit Spitzen aus starkem Platinblech versehen (3 mm breit und 15 mm lang), die angenietet und nachher mit Silber verlötet werden und kann sie dann im Notfall auch als Spatel brauchen. Zweckmäſsiger ist ein Spatel aus dünnerem Platinblech (0,2 mm), das zwischen zwei Streifen von dickerem Nickelblech festgenietet und verlötet wird. Dem Platin gebe man 6 mm Breite und 25 mm Länge. Ein solcher Spatel ist sehr nützlich, er dient nicht allein zum Aufnehmen von Niederschlägen, die an Glas oder Filtrierpapier haften, sondern auch zu allen Arbeiten, die mit gröſseren Substanzmengen in Platinlöffeln ausgeführt werden, und hat den Vorzug, sich leicht reinigen zu lassen. Für sehr kleine Proben glüht und schmelzt man an dünnem Platindraht, den man in derselben Weise, wie für Lötrohrproben, biegen kann.

Lampen für mikrochemische Arbeiten müssen so eingerichtet sein, daſs man die Flamme beliebig verkleinern kann. Eine Flamme von 10 mm Länge ist für das Erhitzen und Konzentrieren kleiner Tropfen noch zu groſs. Am besten haben sich Blaubrenner mit doppelter Gaszuführung bewährt (Brenner mit Sparflamme), die nach dem Auslöschen der gröſseren blauen Flamme ein leuchtendes Flämmchen geben. Meistens wird man die Brenneröffnung für dieses Flämmchen durch Drücken und Klopfen noch verengern müssen; sie wird dann schlieſslich mit einer Nähnadel auf die richtige Gröſse und Rundung gebracht. Bei geringeren Ansprüchen kann man sich mit einem gewöhnlichen Bunsenbrenner behelfen, von welchem man das Brennerrohr mit den Luftöffnungen abgeschraubt hat. Wo kein Gas zur Verfügung steht, leisten Benzinlämpchen vortreffliche Dienste, da man ihre Flamme mit Leichtigkeit von 25 mm auf 5 mm herunter bringen kann. Die Flamme einer Spirituslampe klein genug zu machen hat Schwierigkeit, auch nach Zusatz von 5 % Terpentinöl. Besser ist man mit fetten Ölen daran; mit einem gewöhnlichen Nachtlicht kann man sich recht wohl für mikrochemische Arbeiten

glänzend wird. Man kann alsdann die Innenseite der Löffel gründlich blank reiben, ohne sie zu verbiegen und ohne Abbröckeln und Stäuben der Gipsform fürchten zu müssen.

behelfen. — Ein kleines Wasserbad, wie es von Streng vorgeschlagen ist[1]), leistet für das Abdampfen gute Dienste. Sollen kleinere Tropfen nicht zur Trockne abgedampft, sondern in solcher Weise konzentriert oder erhitzt werden, dafs der Rand möglichst wenig eintrocknet, so gelingt dies besser über einer freien Flamme, wenn dieselbe nur klein genug ist. Ist die gewünschte Konzentration erreicht, so legt man den Objektträger, behufs schneller Abkühlung auf eine dicke Metallplatte, am einfachsten auf den Fufs des Mikroskops. Mufs ein Probetropfen möglichst schnell erhitzt und wieder abgekühlt werden, so wird auf das in der Hand gehaltene Ende eines langen Objektträgers ein Deckglas gelegt und auf dieses, in eine der vorderen Ecken, der Probetropfen gebracht. Nun wird die entsprechende Ecke des Objektträgers über einer kleinen Flamme stark erhitzt, das Deckglas mit dem Tropfen auf die heifse Stelle geschoben und sobald die verlangte Wirkung erreicht ist, auf die kalte Hälfte des Objektträgers zurückgebracht.

Die Tropfgläser des Handels liefern Tropfen von ungefähr 0,05 cm^3. Solche Tropfen sind viel zu grofs für die hier in Frage kommenden Arbeiten. Gilt es, die Genauigkeit möglichst weit zu treiben, so kann man bis zu Tröpfchen von 1 mm^3 heruntergehen, die sich auf dem Objektträger über eine Kreisfläche von 2 mm Durchmesser ausbreiten. Die weiter unten angegebenen Grenzwerte der einzelnen Reaktionen beziehen sich alle auf Tröpfchen von 1 mg. Zur Handhabung so kleiner Flüssigkeitsmengen dienen Pipetten, die aus dünnen Glasröhren verfertigt sind, oder Capillarröhrchen (0,2—1 mm), durch Ausziehen dünner Röhren hergestellt. Die letzteren bieten gegen Pipetten den Vorteil, dafs ihre Anfertigung so wenig Zeit kostet, dafs man sie nach einmaligem Gebrauch fortwirft und sich nicht mit zeitraubendem und unsicherem Reinigen aufhält. Für destilliertes Wasser ist eine kurze Pipette zu empfehlen, deren Spitze so weit verengert ist, dafs sie Tröpfchen von 2—3 mg giebt, wenn man das obere Ende mit dem Finger schliefst und mit der Spitze auf den Objektträger tippt. Zur Handhabung der Reagentien dienen Platindrähte von 25 mm Länge und 0,5 mm Durchmesser in Glasstäbchen eingeschmolzen oder in Nadelhalter eingeklemmt. Häkchen von dünnerem Draht, von mir bei früherer Gelegenheit

1) Streng, Anleitung z. Bestimmen d. Mineralien. Gieſsen, 1890. S. 64.

empfohlen, haben den Vorzug, von flüssigen Reagentien stets nahezu dasselbe Quantum aufzunehmen, wenn sie gut gereinigt sind, aber auch den Nachteil, dafs die Reinigung viel weniger leicht zu bewerkstelligen ist, als bei dickeren geraden Drähten, für welche Abreiben, Spülen und Ausglühen genügt, um auch fest anhaftende Verunreinigungen in wenigen Sekunden zu beseitigen.

Filtriertrichter sind für mikrochemische Arbeiten nicht geeignet, auch dann nicht, wenn man sie, nach dem Vorschlage von Rosenbusch, mit der Luftpumpe verbindet. Der Apparat ist unhandlich, man hat, auch mit den kleinsten Trichtern, zu viel Flüssigkeit nötig, überdies ist das Verspritzen derselben auf den Objektträgern sehr lästig und kaum zu vermeiden.

Filtrierpipetten, die von Bakteriologen viel gebraucht werden, erfordern ebenfalls zu viel Flüssigkeit, und was schlimmer ist, sie filtrieren nur einen Teil derselben.

So weit möglich, vermeidet man das Filtrieren, man lässt absetzen und giebt der geklärten Flüssigkeit Gelegenheit zum Ablaufen oder saugt sie mit Kapillarröhren ab. Hat man mehr als 0,2 cm^3 trübe Flüssigkeit, so lässt sich das Absetzen mittelst einer kleinen Centrifuge in hohem Grade beschleunigen. Die den Apparaten beigegebenen Röhren sind für Quantitäten unter 1 cm^3 zu weit, dafür dienen Röhren von 2 bis 5 mm innerem Durchmesser, am einen Ende zu einer stumpfen Spitze mit einer Öffnung von 0,5 mm ausgezogen, die nach dem Füllen mit einer Kautschukkappe geschlossen wird. Das obere Ende wird mit einem zusammengefalteten Papierstreifen umwickelt und die Vorkehrung so in eine der beigegebenen Röhren gesteckt. Dies Verfahren ist bis zu 0,2 cm^3 mit Vorteil anzuwenden, für noch kleinere Quantitäten werden die Röhren zu eng. Mit einer Muenckeschen Laboratoriums-Centrifuge (2000—3000 Umläufe in der Minute) wurde Bariumsulfat, aus kalter neutraler Lösung gefällt, in $1^1/_2$ Minuten, basisches Ferriacetat in $2^1/_2$ Minuten, aus sehr verdünnten Lösungen gefälltes Berlinerblau in 4 Minuten abgeschieden, und zwar so vollständig, dafs die Flüssigkeit nur Spuren von Färbung oder schwaches Opalisieren zeigte. Sie wird mit einem Glasröhrchen abgesogen, der Niederschlag mit dem Wasserstrahl aus einer Spritzflasche aufgerührt, wobei man nötigenfalls mit einem Draht oder einem dicken Glasfaden nachhilft, und nochmals zum Absetzen gebracht. Sollte er zu geringfügig sein, so wird gleich zu Anfang eine

geeignete unlösliche Substanz zugesetzt (grobkörniges Bariumsulfat, Chlorsilber, Kalomel, Stärke, Jodoform, Acetanilid) die meistens das Absetzen beschleunigt. Zuletzt wird die Kautschukkappe abgezogen, wobei man das obere Ende der Röhre verschlossen hält, aber doch nicht ängstlich zu sein braucht, weil der Bodensatz die Konsistenz von Tubenfarben zu haben pflegt und erst ausläuft, wenn man die geschlossene Röhre erwärmt und ihre Spitze auf eine Glasplatte aufstöfst. Die letzten Reste mufs man mit einem Tropfen Wasser und einer kleinen Federfahne losmachen, und wenn man auch sie gewinnen will, die trübe Flüssigkeit abdampfen.

Kleinere Füssigkeitsmengen läfst man 1—2 Minuten, im Notfall bis 5 Minuten absetzen, am liebsten in einer der Ecken des Objektträgers, schiebt dann langsam und vorsichtig ein keilförmig geschnittenes Hölzchen unter eine der Langseiten und versucht, ob sich klare Flüssigkeit mit dem Platindraht nach abwärts ziehen läfst. Gelingt dies, so zieht man langsam und stetig einen Flüssigkeitsfaden von 1,5—2 mm Breite bis zur nächsten Ecke und weitet sein Ende langsam zu einem Tropfen aus. In demselben Mafse wie dies geschieht, strömt die Flüssigkeit nach. Zuletzt wird der Objektträger ziemlich steil aufgerichtet, die letzten Reste klarer Flüssigkeit werden durch Streichen mit dem ziemlich flach angelegten Platindraht in den unteren Tropfen übergeführt und der Verbindungskanal mit einem Röllchen Filtrierpapier durchschnitten. Jetzt kann der Objektträger wieder flacher gelegt und der Niederschlag durch Zufügen von Wassertröpfchen aus einer Kapillarpipette ausgewaschen werden. Mehrere schwierige Niederschläge, wie Kieselsäure, die Hydroxyde von Magnesium, Eisen, Aluminium, fügen sich dieser Behandlung nach vorherigem Abdampfen und behutsamem Aufweichen des Rückstandes mit einem geeigneten Lösungsmittel. Für die Fälle, wo auch dieser Kunstgriff nicht zum Ziel führt, bleibt nur Filtrieren übrig.

Ein gutes Verfahren für Filtration bei mikrochemischen Arbeiten hat Streng angegeben.[1]) Mit der von Hemmes[2]) hinzugefügten Verbesserung (Absaugen des Filtrats) genügt dies Filtrierverfahren allen billigen Anforderungen. Streng legt den Objektträger mit dem zu filtrierenden Tropfen auf eine geneigte Fläche, so dafs sein Rand

1) Anleitung z. Bestimmen der Mineralien. S. 65.
2) Glasanalyse, Gronigen, Scholtens & Zn. S. 21.

5 mm vorsteht, bringt einen reinen Objektträger darunter und führt die Flüssigkeit mittelst eines befeuchteten Streifens Filtrierpapier von 2 mm Breite und 25 mm Länge auf diesen über. Diese Maſse können auf die Hälfte reduziert werden; man opfert dabei an Zeit, dafür wird viermal so wenig Flüssigkeit im Papier zurückgehalten. Sucht man durch stärkere Neigung und gröſsere Flüssigkeitsmenge die Filtration zu beschleunigen, so geschieht es leicht, daſs die Adhäsion zwischen Papier und Glas nicht ausreicht; das Papier kommt zum Schwimmen und zwischen ihm und dem Glase läuft trübe Flüssigkeit ab. Dieser Übelstand wird durch das von Hemmes angegebene Absaugen behoben, welches schnell fördert und recht vollständiges Auswaschen ermöglicht. Man bedarf dazu rechteckiger Stückchen dicken weichen Filtrierpapiers, 15×8 mm, und eines dickwandigen Glasröhrchens, 50 mm lang, 2 mm im Lichten, an einem Ende sauber abgeschliffen. Man setzt es an einer Schmalseite des Papiers auf und schiebt diese langsam gegen den trüben Tropfen vor, so daſs ein Wulst von Niederschlag zusammengeschoben wird. Ist das Papier vollständig mit Flüssigkeit getränkt, so setzt man das Röhrchen am andern Ende gut schlieſsend auf und saugt mit dem Munde klare Flüssigkeit auf, die entweder direkt oder mittelst Kapillarröhrchen auf reine Objektträger übertragen wird. Auswaschen wird mittelst kleiner Wassertropfen bewerkstelligt, die man an den Wulst von Niederschlag bringt, ohne diesen aufzurühren, da sonst zu viel davon in das Papier eindringen würde.

Kann man die Flüssigkeit auſser Acht lassen, so gelangt man auf anderem Wege viel schneller zum Ziel, indem man dieselbe von Filtrierpapier oder von gebranntem Thon aufsaugen läſst. Hierbei ist zu beachten, daſs die Menge des Niederschlages nicht gar zu klein sein darf, weil sonst zu viel davon in die poröse Unterlage eindringt. Zusätze von indifferenten unlöslichen Substanzen (Bariumsulfat, Chlorsilber u. a.) sind hier noch mehr von Nutzen als bei dem Ausschleudern. Oftmals läſst sich ein Teil der Flüssigkeit klar abziehen, während vollständige Scheidung von Flüssigkeit und Niederschlag nach dem Dekantierverfahren Schwierigkeiten macht. In solchen Fällen ist das Absaugen besonders vorteilhaft. Die Trübe wird mit einem Kapillarrohr Tropfen für Tropfen auf denselben Fleck eines Päckens Filtrierpapier von 8—12 Lagen gebracht. Sie hinterläſst ein fest zusammenhaltendes Klümpchen, das mit einem Tropfen Wasser

ausgewaschen, mit dem Spatel abgenommen und auf diesem wieder in Lösung gebracht wird. Dies Verfahren fördert etwa dreimal so schnell als die Scheidung durch Filtrieren.

Schutzbleche aus Platinfolie sind von Streng vorgeschlagen[1]), um auf Dünnschliffen einzelne Krystalle für die Behandlung mit Lösungsmitteln abzugrenzen. In ein Stückchen Platinfolie wird mit einer Nähnadel eine feine Öffnung gemacht, deren aufgetriebener Rand abgeschliffen werden mufs, weil derselbe die Diffusion des Ätzmittels verzögern würde. Alsdann wird das Schutzplättchen mit Kanadabalsam aufgeklebt, so dafs die feine Öffnung sich über dem zu ätzenden Kryställchen befindet; nach dem Erkalten wird der Kanadabalsam, welcher in die Öffnung eingedrungen ist, mit Alkohol fortgeschafft und das Ätzmittel aufgetragen. — Es ist keineswegs leicht, die feine Öffnung auf kleine Krystalle einzustellen, und es kommt gar zu leicht eine kleine Verschiebung bei dem Schmelzen des Kanadabalsams vor. Ein anderes Verfahren soll im zweiten Teil (§ 100) mitgeteilt werden.

Von anderen Bedarfsgegenständen sei noch erwähnt: ein kleiner Achatmörser und Streifen von Pergamentpapier oder Hanfpapier, zur Bedeckung von Körnern, die zerdrückt werden sollen, sowie Streifen von reinem, staubfreiem Filtrierpapier, zum Aufsaugen kleiner Flüssigkeitsmengen, zum Reinigen von Platindrähten u. s. w. Einzelne Hilfsapparate, die in besonderen Fällen zur Anwendung kommen, sollen im zweiten Teil beschrieben werden.

IV. Reagentien.

1. Destilliertes Wasser. Wird in einer kleinen Spritzflasche oder in einem Tropfglase bewahrt. Mufs häufig durch frisch destilliertes ersetzt werden, weil es im Laufe einiger Tage auch aus hartem Glase Spuren von Alkali und Kieselsäure auszieht.

2. Alkohol. Kommt als Lösungsmittel selten in Anwendung; öfter zur Beschleunigung von Krystallbildung (von Gips, von Natriumantimoniat) und als Reduktionsmittel (Kaliummanganat, Kaliumosmiat).

3. Schwefelsäure. Konzentrierte Säure, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt.

4. Salpetersäure. Gleiche Volumina Wasser und Säure von 1,4 spezif. Gewicht.

1) Anleitung zum Bestimmen der Mineralien. S. 68—69.

5. Chlorwasserstoffsäure. Die für qualitative Untersuchungen gebrauchte Säure von 1,12 spez. Gewicht ist auch für die meisten mikrochemischen Reaktionen zu verwenden. — Die Säuren 3, 4 und 5 müssen von Zeit zu Zeit auf Calcium, Kalium und Ammonium untersucht werden. Man verdampfe einige Tropfen auf Platina. Bleibt ein irgend erheblicher Rückstand, so ist die Säure zu verwerfen. Ein flüchtiger Rückstand weist auf Ammonium und damit auf die Notwendigkeit, für besseren Verschluſs der Fläschchen zu sorgen.

6. Fluorwasserstoffsäure. Auf Platin verdampft darf sie keinen Rückstand von Fluorverbindungen zurücklassen. Gewöhnlich bleibt ein geringer bräunlicher Rückstand von organischen Substanzen, die aus den Vorratsflaschen ausgezogen sind. Zur Aufbewahrung dienen Flaschen aus Ebonit, für kleine Quantitäten Röhren aus demselben Material.[1]) Da die Aufbewahrung dieses Reagens oft Unannehmlichkeiten mit sich bringt, wird man meistens dem folgenden den Vorzug geben.

7. Fluorammonium. Ist mit Chlornatrium auf Verunreinigung durch Fluosilikat zu untersuchen (39,a). Kann gereinigt werden durch Erwärmen mit ein wenig Ammoniakflüssigkeit und Sublimieren des trockenen Rückstandes in einem Platintiegel. Das erste und letzte Viertel wird verworfen, das übrige wird gröblich gepulvert und in einer Büchse von Ebonit bewahrt. In Salzsäure oder Schwefelsäure gelöst kann es an Stelle von Fluorwasserstoffsäure angewendet werden, jedoch ist seine Wirkung minder kräftig. Wird es zum Aufschlieſsen von Silikaten benutzt, die auf Alkalien untersucht werden sollen, so muſs nach dem Abdampfen mit Schwefeläure stark erhitzt werden, um irrige Schlüsse auf die Anwesenheit von Kalium, Rubidium und Caesium zu verhüten. Für Reaktionen, bei denen Fluorkalium oder Fluornatrium zur Anwendung kommen, stellt man dieselben für den jeweiligen Versuch durch Erwärmen von Fluorammonium mit dem betreffenden Alkali her.

8. Essigsäure. Eisessig, mit dem zehnten Teil Wasser versetzt. Dient zum Neutralisieren und Ansäuern bei Versuchen mit Uranylsalzen und mit Kaliumnitrit, auch zum Verzögern einiger Reaktionen.

9. Ameisensäure dient ausschlieſslich zur Fällung der Ceritmetalle bei Scheidungen.

---

1) Zu beziehen von Dr. R. Muencke, Berlin, Luisenstr. 58.

10. Oxalsäure, in kleinen Krystallen oder als Pulver, wird häufig als Fällungsmittel angewendet.

11. Weinsteinsäure, gröblich gepulvert, kann bei Scheidungen als Lösungsmittel für Antimonoxyd angewendet werden.

12. Kieselsäure. Man nehme das feine Pulver, welches bei der Bereitung von Kieselfluorwasserstoffsäure als Nebenprodukt erhalten wird.

13. Ätzkali. } Beide müssen heifs in einem warmen Mörser
14. Ätznatron. } zerstossen werden. Lösungen dürfen nicht in Glasflaschen bewahrt werden, da sie Glas stark angreifen. Ätznatron dient als Fällungsmittel für Niobsäure und Tantalsäure, ferner als Lösungsmittel und Reagens für Zink.

15. Ammoniakflüssigkeit von 0,93 spez. Gewicht. — Es ist ratsam, das Fläschchen mit Ammoniakflüssigkeit von den Flaschen mit anderen flüssigen Reagentien getrennt zu halten, da sonst leicht Krusten von Ammoniumsalzen um die Stopfen entstehen.

16. Magnesium. Man nehme das Magnesiumpulver des Handels. Es dient zur Reduktion von Nitraten und von Seleniumdioxyd.

17. Zink. Ein Stäbchen reines Zink wird nach Erwärmung auf 150° zu dünnem Blech geschlagen oder gewalzt. Es dient als Reduktionsmittel für mehrere Metalle.

18. Eisen. Dünnes Eisenblech, befeilt oder mit Schmirgelpapier geputzt. Dient zum Ausfällen von Kupfer und zur Bereitung von Ferrosulfat und Ferrochlorid.

19. Zinn, als Blech und als Stanniol, zur Darstellung von Stannochlorid, zur Fällung von Phosphorsäure, Arsensäure, von metallischem Antimon und Wismut.

20. Kaliumnitrat, } in kleinen Krystallen oder in Pulverform.
21. Kaliumchlorat, } Oxydations- und Chlorierungsmittel.

22. Wasserstoffsuperoxyd dient in einigen Fällen als Oxydationsmittel.

23. Kaliumnitrit, gesättigte Lösung. Ein wertvolles Reagens, für Oxydationen und zur Fällung von Kobalt, Nickel, Kupfer, Blei und Rhodium.

24. Natriumbikarbonat, als feinkrystallinisches Pulver. Als Fällungsmittel ist es im allgemeinen dem gewöhnlichen Karbonat vorzuziehen. Wo letzteres angewendet werden mufs, bereitet man dasselbe durch Erhitzen von ein wenig Bikarbonat.

25. Ammoniumkarbonat. Gepulvertes Sesquikarbonat des

Handels. Es dient zu Fällungen, wie das vorige Reagens, aufserdem als Lösungsmittel für die Karbonate und Oxalate von Beryllium, Uranyl, Yttrium und Thorium. Verflüchtigung wird am leichtesten durch Einfetten des Stopfens mit ein wenig Vaselin vorgebeugt.

26. Rubidiumchlorid, gepulvert. Übertrifft das sonst gebräuchliche Kaliumchlorid an Empfindlichkeit als Reagens für Platin, Iridium, Titan und Zirkonium.

27. Caesiumchlorid. Bewahrung und Gebrauch wie 26. Ist demselben an Empfindlichkeit überlegen. Das beste Reagens für Aluminium.

28. Natriumchlorid, gepulvert. Findet Anwendung bei dem Nachweis von Silicium, Fluor und Antimonsäure.

29. Ammoniumchlorid, gepulvert. Dient zur Auffindung von Magnesium, Vanadin und Platin.

30. Natriumjodid, fein gevulvert. Kommt oft zur Anwendung als Reagens für Blei, Thallium, Quecksilber, Palladium, Antimon, Wismut, Arsen und Selen. Für Scheidungen verdient Ammoniumjodid den Vorzug, obwohl dasselbe zerfliefslich ist und durch den Sauerstoff der Atmosphäre allmählich zersetzt wird.

31. Kaliumferrocyanid, entwässert und gepulvert. Aufser den bekannten farbigen Niederschlägen in Lösungen von Eisen und Kupfer bringt es krystallinische Fällungen in Lösungen von Cerium, Lanthan, Didym, Barium und Calcium hervor. Das Ferricyanid wird wenig gebraucht; es giebt charakteristische Niederschläge in Lösungen von Zink und Cadmium.

32. Ammoniumsulfocyanat, in gesättigter Lösung. Mit Kobaltacetat dient es als Reagens für Merkuriverbindungen; wird es bis zur Wiederauflösung des entstehenden Niederschlages einer Lösung von Merkurichlorid zugesetzt (11,6), so erhält man ein wertvolles Reagens für Kobalt, Kupfer und Zink.

33. Ammoniumfluosilikat, als Pulver. Es kann durch Sättigen von Kieselfluorwasserstoffsäure mit Ammoniumkarbonat, oder, weniger beqnem, durch Eintragen von Kieselsäure in eine konzentrierte, heifs gehaltene Lösung von Fluorammonium (bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs) erhalten werden. Die Lösung wird abgedampft und der Rückstand sublimiert. Das erste Viertel kann Fluorammonium enthalten. Dies Reagens dient an Stelle von Kieselfluorwasserstoffsäure zur Auffindung von Natrium und Barium.

34. Kaliumsulfat, grobes Pulver. Dient zum Nachweis von Wismut, und mit Zusatz von Schwefelsäure, als Aufschliefsungsmittel.

35. Natriumsulfat, entwässert und gepulvert, dient zu Abscheidung der Ceritmetalle, (Trennung von Yttrium und Zirkonium).

36. Kaliumbichromat, gepulvert. Reagens auf Silber, Blei, Merkuroverbindungen und zur Unterscheidung des Bariums von Strontium. Ammoniumbichromat hält sich ebenso gut und verdient für Scheidungen den Vorzug.

37. Kaliumoxalat, gepulvert. Reagens auf Beryllium, Cadmium und Stannoverbindungen.

38. Kaliumbioxalat, als Pulver. Giebt in Lösungen von Wismuth und von Zirkonium charakteristische Doppeloxalate. Die beiden Reagentien 36 und 37 sind auf Verunreinigung mit schwerlöslichen Oxalaten zu prüfen. Einige Kryställchen werden unter 80facher Vergröfserung in einen Wassertropfen gebracht. Fallen winzige Krystalle ab, die geraume Zeit der Auflösung Widerstand leisten, so thut man besser, das Salz zu verwerfen, als sich mit Reinigung durch Umkrystallisieren aufzuhalten.

39. Natriumtartrat. Ist dem früher angegebenen Kaliumtartrat und Seignettesalz vorzuziehen, da es weniger leicht in Berührung mit freien Säuren Krystalle von schwerlöslichem Bitartrat liefert. Es giebt in Lösungen von Calcium und Strontium sehr schön krystallisierende Niederschläge.

40. Natriumacetat, getrocknet und gepulvert. Kann als Reagens für Uranyl, Tantal und Niob dienen. Handelt es sich darum, starke Säuren unschädlich zu machen, so verdient eine gesättigte Lösung von Ammoniumacetat den Vorzug.

41. Natriumphosphat, getrocknet und gepulvert. Ein sehr empfindliches Reagens für Magnesium in ammoniakalischer, für Molybdän und Wolfram in salpetersaurer Lösung.

42. Ammoniummolybdat, gepulvert. Seine Lösung in verdünnter Salpetersäure mufs bei dem Verdampfen einen feinkörnigen weifsen Rückstand geben. Krystallinische gelbe Körner verraten die Anwesenheit von Phosphorsäure oder Kieselsäure.

43. Thalliumnitrat, in Pulverform. Eines der wertvollsten Reagentien für mikrochemische Untersuchungen. Es giebt charakteristische Reaktionen mit den Halogenen, mit Gold, Platin, Palladium, Uranyl, Thorium, und mit den Säuren von Chrom, Vanadin, Molybdän

und Wolfram. Das Sulfat ist auch sehr brauchbar, doch haben das Nitrat und das leichter lösliche Acetat den Vorzug im Hinblick auf Scheidungen.

44. Bariumacetat, gepulvert. Ein charakteristisches Reagens für Silicium und Fluor.

45. Strontiumacetat kann als Reagens für Kohlensäure in löslichen Karbonaten dienen.

46. Calciumacetat, fein gepulvert. Wertvoll für den Nachweis von Schwefelsäure und Arsensäure.

47. Magnesiumacetat. Das empfindlichste Reagens für Phosphorsäure, aufserdem bei Reaktionen auf Natrium und auf Uranyl benutzt.

48. Zinkacetat, als Pulver. Wird bei Reaktionen auf Kobalt und Kupfer zu Hilfe genommen. Bei der Prüfung auf Arsensäure kann es das Calciumacetat ersetzen und bei Reaktionen auf Natrium das Magnesiumacetat, falls dieses natriumhaltig befunden werden sollte.

49. Bleiacetat, gepulvert. Findet Anwendung bei Reaktionen auf Nickel, Kupfer, Schwefelsäure und Chromsäure.

50. Kupferacetat, gepulvert. Wird bei Prüfung auf Zink, Blei und auf Platinoverbindungen benutzt.

51. Kobaltacetat, gröblich gepulvert. Kommt bei Untersuchung auf Merkuriverbindungen in Anwendung.

52. Uranylacetat, als feines Pulver. Giebt eine sehr charakteristische Reaktion auf Natrium.

53. Wismutnitrat. Das basische Nitrat des Handels ist leicht zu bewahren. In Schwefelsäure gelöst dient es als Reagens für Kalium und Natrium.

54. Silbernitrat, gepulvert. Reagens für die Säuren von Chrom und Vanadin.

55. Merkurichlorid, als feines Pulver. Ein empfindliches Reagens für Stannoverbindungen, für Jod, und für Ammoniak; in Ammoniumsulfocyanat gelöst giebt es charakteristische Reaktionen auf Kobalt, Kupfer und Zink.

56. Stannichlorid, in konzentrierter Lösung, dient zum Nachweis von Caesium und zu Abänderung mehrerer Reaktionen.

57. Platinichlorid in schwach angesäuerter Lösung (Platinichlorwasserstoffsäure) 1:10. Das beste Reagens für Kalium und Ammonium. Die Lösung darf bei langsamem Verdunsten keine oktaëdrischen Krystalle absetzen.

58. Kaliumchloroplatinat, in gesättigter Lösung. Ein vorzügliches Reagens für Auffindung und Unterscheidung von Rubidium und Caesium.

59. Platinisulfat, eine Lösung 1:20. Man erhält ein Reagens von genügender Reinheit durch wiederholtes Abdampfen von Platinichlorid mit einem kleinen Übermafs von Schwefelsäure, bis ein Tropfen der Lösung mit Kaliumsulfat oder Kaliumnitrat ausschliefslich prismatische Krystalle giebt (keine Oktaëder). Es dient zur Unterscheidung von Chlor, Brom und Jod. Von anderen Reagentien mögen erwähnt werden; Aluminiumnitrat, das mit Caesiumchlorid gemischt als Reagens auf Schwefelsäure dienen kann; Goldchlorid, Lösung 1:50, als Reagens für Zinn; Palladonitrat, als Reagens für Brom und Jod; Cadmiumacetat, zum Nachweis von Schwefelwasserstoff; Stärke, zur Prüfung auf Brom und Jod; Lakmusextrakt zur Prüfung auf saure und alkalische Reaktion; Congorot und Malachitgrün für Färbungsversuche. Einzelne, selten gebrauchte Reagentien werden gelegentlich erwähnt werden.

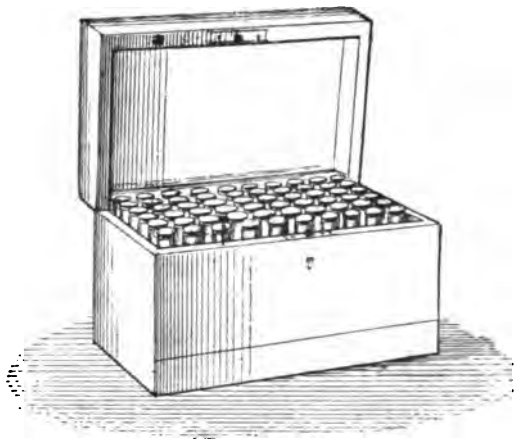

Fig. 2. Reagentienkästchen. $^1/_4$ der wahr. Gr.

Zur Aufbewahrung der Reagentien dienen Glasröhrchen (Präparatengläschen)von50mm Höhe und 9—10 mm Weite, mit eingeschliffenen Stopfen, oder (für flüssige Reagentien) mit Kautschukstopfen. Sie können in Bohrlöcher in einem Stück leichtes Holz eingesetzt werden, das in ein Kästchen eingefafst ist, in welchem sich aufserdem eine Schublade befindet zur Aufnahme von Platindrähten, Löffelchen, Spatel, Pinzette, Kapillarröhren, Streifen Eisen, Zink, Zinn, Filtrierpapier u. dgl. bestimmt. Ein solches Kästchen für 60 Röhren kann recht klein gemacht werden — 8 cm hoch, 9 cm breit, 13 cm lang. Fläschchen mit Deckelstopfen sind leicht mit dem Schreibdiamant zu numerieren oder mit kleinen Etiketten zu bekleben, die

nach dem Beschreiben gefirnifst werden. Die Mafse des Kästchens müssen alsdann etwas gröfser genommen werden; 8 : 10 : 15 cm. Aus verschiedenen Gründen ist anzuraten, ein zweites, kleineres Kästchen für flüchtige Reagentien machen zu lassen. Die Fläschchen für dieses Kästchen nimmt man etwas gröfser, 60 : 15 mm, und läfst daneben die Ebonitbüchsen für Fluorwasserstoff und Fluorammonium einpassen. Für den Transport legt man ein Stück Watte oder weichen Filz auf die Stopfen und kann alsdann die beiden Kästchen, mit dem Mikroskop in einem Handkoffer kleinster Sorte verpackt, auf Reisen mit sich führen.

V. Reaktionen.

1. Kalium.

a. Fällung als Chloroplatinat, K_2PtCl_6. Grenze: 0,5 μg Kalium.

b. Fällung als Phosphomolybdat, $K_3PO_4 . 10MoO_3 + 3H_2O$. Grenze: 0,3 μg Kalium.

c. Fällung als Kalium-Wismutsulfat, $3K_2SO_4 . Bi_2(SO_4)_3$. Grenze: 0,2 μg Kalium.

a. Als Reagens dient eine Lösung von Platinichlorid (1 : 10), die während des Eintrocknens in einem Exsiccator keine oktaëdrischen Krystalle absetzen darf. Ein kleiner Tropfen derselben wird in die Mitte des neutralen oder schwach angesäuerten Probetropfens gebracht. In einigermafsen konzentrierten Lösungen entsteht sogleich ein lebhaft gelb gefärbter feinkrystallinischer Niederschlag, verdünnte Lösungen geben langsam, während der Verdunstung, schneller nach einigem Vorwärmen, während des Abkühlens, scharf ausgebildete zitrongelbe Oktaëder (10—70 μ). Durch Kombination mit dem Würfel und durch überwiegende Ausbildung eines Paares paralleler Flächen können die Krystalle das Aussehen hexagonaler Tafeln annehmen. Aus konzentrierten Lösungen werden häufig kleeblattähnliche Aggregate von je drei kleinen Oktaëdern gefällt. Die Krystalle des Kaliumchloroplatinats sind stark lichtbrechend und glänzend; in reflektiertem Licht erscheinen sie halbmetallisch. Wasser löst sie im Verhältnis 1 : 100; die Löslichkeit wird durch Alkohol vermindert, durch starke Säuren vermehrt. Man beseitigt den störenden Einfluſs

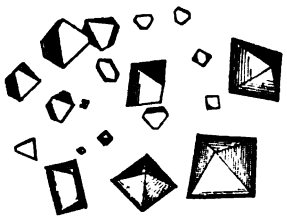

Fig. 8. Kaliumchloroplatinat. Vgr. 120.

der letzteren durch teilweise Neutralisation mit Natriumkarbonat und weiter durch Zusatz von Natrium- oder Magnesiumacetat. — Eine vortreffliche Reaktion, wenn die Anwesenheit von Ammonium, Rubidium und Caesium ausgeschlossen ist.

b. Wenn eine Lösung von Phosphormolybdänsäure in derselben Weise geprüft wird, wie dies unter a) für Platinichlorid vorgeschrieben ist, so entstehen grofse lichtgelbe oktaëdrische Krystalle, die sich in einem Tropfen Wasser schnell lösen. Ein grofser Tropfen des Reagens wird in die mit Salpetersäure angesäuerte Probe gebracht. Die Fällung erfolgt in derselben Weise wie unter a), auch haben die Kryställchen des Kaliumphosphomolybdats dieselbe Gröfse und Farbe wie die des Chloroplatinats. Sie sind auffallend stark lichtbrechend. Durch Erwärmen wird die Fällung beschleunigt; die gelben Krystallkörner sind alsdann am Rande des Tropfens angehäuft. In günstigen Fällen kann man Krystallflächen des Oktaëders, des Würfels und des Dodekaëders erkennen; gewöhnlich sieht man nur sphäroïdische Körner (10—50 μ). Diese Reaktion ist vor allem für stark saure Lösungen von Wert, die man nicht neutralisieren will. In Betreff möglicher Anwesenheit von Ammonium, Rubidium und Caesium gilt dieselbe Vorsicht wie unter a).

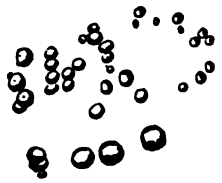

Fig. 4. Kaliumphosphomolybdat. Vgr. 120.

c. Ein wenig Wismutnitrat wird in Schwefelsäure gelöst, und für den Fall, dafs die Reaktion verlangsamt werden soll, verdünnte Salpetersäure zugefügt. Ein Tröpfchen dieser Lösung wird mit einem stark konzentrierten Tropfen oder mit dem Abdampfungsrückstand der auf Kalium zu prüfenden Flüssigkeit in Berührung gebracht. Von der Berührungslinie aus entstehen sehr bald farblose, runde, später sechsseitige Scheibchen (6—15 μ), die langsam zu sternförmigen, mutmafslich rhomboëdrischen Gebilden von 30—60 μ auswachsen. Diese Reaktion kann von Nutzen sein, wenn es gilt, Kalium und Natrium in einem Tropfen nachzuweisen. S. 2, d. Sie übertrifft die vorher beschriebenen an Empfindlichkeit, ist aber weniger bequem und sicher. Man hüte sich vor Verwechslung mit viel gröfseren blassen Sechsecken von Wismutsulfat, die bisweilen am Rande des Tropfens auftreten, wenn das Reagens sehr konzentriert angewendet wurde.

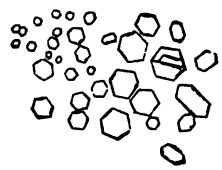

Fig. 5. Kalium-Wismutsulfat. Vgr. 180.

Vollständigkeitshalber sei die von Bořicky empfohlene Reaktion mittelst Kieselfluorwasserstoffsäure (sehr kleine und blasse farblose Würfel, 4—10 μ, von K_2SiFl_6), und die von dem Verfasser angegebene Reaktion mittelst Cerosulfat (farblose rundliche Scheibchen, 4—6 μ, von $Ce_2(SO_4)_3 . K_2SO_4 + 2H_2O$) erwähnt. Sie stehen den oben beschriebenen in mehrfacher Beziehung nach. In Betreff zufälliger Entstehung der Würfel von Kaliumfluosilikat s. 39, a. Endlich die in letzter Zeit mehrfach empfohlene Reaktion mittelst gemischter Lösungen von Natriumnitrit und Kobaltonitrat. Sie steht, was Empfindlichkeit und Schnelligkeit betrifft, mit Reaktion a auf gleicher Stufe, jedoch sind die gelben Würfel von Kaliumkobaltonitrit (11,a), welche als charakteristisches Reaktionsprodukt auftreten, fünfmal kleiner als die Oktaëder des Kaliumchloroplatinats und nur bei langsamer Ausbildung gut ausgebildet. Mit der von Bořicky empfohlenen hat diese Reaktion den Vorzug gemein, dafs sie Verwechslung von Kalium und Ammonium ausschliesst.

2. Natrium.

a. Fällung als Natrium-Uranylacetat, $NaC_2H_3O_2 . UO_2(C_2H_3O_2)_2$. Grenze: 0,8 μg Natrium.

b. Fällung als Natrium-Magnesium-Uranylacetat, $NaC_2H_3O_2 . Mg(C_2H_3O_2)_2 . 3UO_2(C_2H_3O_2)_2 + 9H_2O$. Grenze: 0,4 μg Natrium.

c. Fällung als Natriumfluosilikat, Na_2SiFl_6. Grenze: 0,16 μg Natrium.

d. Fällung als Natrium-Wismutsulfat, $3Na_2SO_4 . 2Bi_2(SO_4)_3$. Grenze: 0,04 μg Natrium.

a. Uranylacetat löst sich träge im Wasser, schneller in verdünnter Essigsäure. Ein Tropfen von einer solchen Lösung wird der Probe zugesetzt, die auf Natrium untersucht werden soll. Es ist ratsam, dieselbe vorher abzudampfen oder jedenfalls stark zu konzentrieren, da die Krystallbildung bei 50facher Verdünnung unsicher wird. Konzentrierendes Abdampfen nach dem Zustand des Reagens nützt nicht viel, besser ist Konzentrieren im Exsiccator. Bei dem Verdunsten stark verdünnter Probetropfen beginnt die Krystallbildung an Rande mit dreistrahligen Krystallkeletten, dazu kommen später, im Innern des Tropfens, voll ausgebildete Tetraëder. Am besten gelingt die Reaktion mit Lösungen, in welchen die Krystallbildung etwa zehn

Sekunden nach dem Zufügen des Reagens ihren Anfang nimmt. Sie liefert alsdann fast ausschliefslich scharf ausgebildete Tetraëder, anfangs klein, etwa 10 μ, und fast farblos, später lichtgelb, bis zu 70 μ heranwachsend. Bisweilen sind die Ecken der Krystalle durch das Gegentetraëder abgestumpft. Starke Säuren und gröfsere Mengen von Ammoniumsalzen beeinträchtigen diese schöne und charakteristische Reaktion. Streng giebt an, dafs sie durch Platinichlorid verhindert wird, was in Betracht der Prüfung auf Kalium beachtenswert ist.

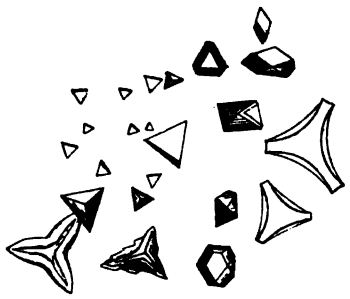

Fig. 6. Natrium-Uranylacetat. Rechts gröfsere Krystalle des Tripelacetats. Vgr. 50.

b. Durch lösliche Verbindungen von Magnesium, Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfer wird die Reaktion a) derart abgeändert, dafs wasserhaltige Tripelacetate entstehen, welche nur etwa 1,5% Natrium enthalten. Ihre Krystalle sind blafsgelb, beinahe farblos, gröfser als die des Doppelsalzes (bis 120 μ), von rhomboëdrischem Typus, der jedoch selten auf den ersten Blick zu erkennen ist. Die Kombination R 0R erscheint gewöhnlich mit tetraëdrischem Habitus; die Kombination R. — R. 0R pflegt gleichmässig entwickelt zu sein und gleicht alsdann dem regulären Oktaëder; durch Hinzukommen des Skalenoëders $\frac{2}{3}$ P2 entsteht Ähnlichkeit mit dem Dodekaëder. — Den von Streng aufgezählten Metallen sind noch anzureihen: Beryllium, Zink und Kadmium.

c. An Stelle der von Bořicky angewendeten Kieselfluorwasserstoffsäure ist Ammoniumfluosilikat zu empfehlen, das leichter zu bewahren ist und durch Sublimieren im Platintiegel gereinigt werden kann. Es wird der mäfsig angesäuerten Probe zugesetzt, fest oder in konzentrierter wässeriger Lösung. Bei erheblichem Gehalt an Natrium entstehen zierliche sechsblätterige Rosetten (80—120 μ), in verdünnten Lösungen bilden sich vom Rande aus hexagonale Täfelchen (70 μ) und kurze Säulchen der Kombination ∞ P. P. — Recht charakteristisch ist eine schwache Rosafärbung, die an allen dickeren Krystallgebilden des Natriumfluosilikats wahrzunehmen ist. Dünne Täfelchen können sich der Wahrnehmung entziehen, da ihr

Fig. 7. Natriumfluosilikat. Vgr. 100.

Brechungsexponent sich wenig von dem der Mutterlauge entfernt. Sie werden durch schiefe Beleuchtung sichtbar gemacht und noch sicherer durch Trocknen und Zufügen von Benzen an Stelle von Wasser, wobei die rötliche Färbung dickerer Täfelchen verschwindet. Dasselbe Mittel findet Anwendung für die noch blasseren Kryställchen des Kaliumfluosilikats. — Diese Reaktion wird nicht durch Platinichlorid verhindert, und durch Ammoniumsalze nur in geringem Maſse beeinträchtigt.

d. Die Angabe von Heintz[1]), daſs Wismutsulfat mit Natriumsulfat kein krystallisierendes Doppelsalz gebe, ist nicht ganz richtig. Allerdings ist der Niederschlag, welchen man bei Anwendung konzentrierter Lösungen erhält, scheinbar amorph, aber aus minder konzentrierten und mit Salpetersäure versetzten Lösungen scheidet das Doppelsalz sich in deutlichen mikroskopischen Krystallen ab. Die Fällung erfolgt am schnellsten aus schwefelsaurer Lösung. Salpetersäure verzögert dieselbe und kann verdünnte Lösungen einige Zeit ganz klar halten. Solche Lösungen trüben sich bei gelindem Erwärmen durch schnelle Abscheidung scharf ausgebildeter farbloser Stäbchen. Die gröſsten Querschnitte messen 16 μ, sie sind sechsseitig und isotrop; die gröſsten Längsschnitte messen 80 μ, sie zeigen gerade Auslöschung. Diese Reaktion kann, wie die vorhergehende, benutzt werden, um Kalium und Natrium in demselben Tropfen aufzufinden. Um mit kleinen Quantitäten der Alkalisalze eine deutliche Reaktion zu erzielen, kann man in folgender Weise zu Werke gehen. Einige Milligramme basisches Wismutnitrat werden in einem Tröpfchen Schwefelsäure und etwa dreimal so viel Salpetersäure gelöst, ein millimetergroſses Tröpfchen Glycerin wird in der Lösung verrührt und dabei diese zu einer Schicht von etwa 0,3 mm Dicke ausgebreitet. Etwa zwei Minuten nachdem das zu untersuchende Salz als festes oder breiiges Sulfat zugefügt ist, erwärmt man auf 50—60° und läſst ebenso lange abkühlen. Man findet alsdann die Kryställchen des Natriumdoppelsalzes ziemlich vollständig ausgebildet, auf einem kleinen Raume um die mit dem Platindraht angestochene Stelle angehäuft. Die Scheibchen des Kaliumdoppelsalzes entwickeln sich langsamer und verbreiten sich über einen gröſseren Umkreis. Ein nahezu unsichtbares Körnchen der gemengten Sulfate ist für diese Reaktion ausreichend, nur hat man alsdann etwa fünfmal so lange

1) Würtz, Dict. d. Chem., Art Bismut.

zu warten als oben angegeben wurde. Ist die Verdunstung während des Anwärmens zu weit gegangen, so hilft man der Krystallisation durch Anhauchen nach. In der Probe dürfen keine anderen Metalle neben Kalium und Natrium zugegen sein, ebenso müssen Ammoniumsalze durch genügendes Erhitzen beseitigt werden.

Cerosulfat kommt als Reagens für Natrium an Empfindlichkeit dem Wismutsulfat gleich, die Kryställchen des Natrium-Cerosulfats ($Na_2SO_4 . Ce_2(SO_4)_3 + 2H_2O$) sind jedoch so klein, dafs sie schwer von denen der analogen Kaliumverbindung zu unterscheiden sind. (S. 15 a).

Kaliumantimoniat kann bei dem Aufsuchen von Natrium in alkalisch reagierenden Lösungen gute Dienste leisten. Das Natriumantimoniat krystallisiert träge; verdünnte Lösungen können nach dem Konzentrieren lange übersättigt bleiben. Man reibe alsdann das Glas mit dem Platindraht und setze ein Tröpfchen Alkohol zu. Langsam gebildete Krystalle zeigen ein tetragonales Prisma mit Pyramide, schnell gebildete erscheinen linsenförmig (49 d). Calcium und Magnesium dürfen nicht zugegen sein.

Fig. 8. Natriumantimoniat. Vgr. 180.

Antimonsäure oder die aus mehreren Gründen vorzuziehende Niobsäure können zum Nachweis freier Alkalien verwendet werden. Das Reagens mufs flockige Beschaffenheit haben und es darf nur sehr wenig davon in den Probetropfen gebracht werden. Liegt nur Kali vor, so werden die Flocken alsbald gelöst, in Berührung mit Natron verwandeln sie sich in eine körnige Masse von Natriumsalz, die in soeben beschriebener Weise umzukrystallisieren ist. Sind beide Alkalien zugegen, so erfolgt zunächst Lösung, später, oft erst nach Zusatz von Alkohol, Krystallisation des Natriumsalzes.

3. Lithium.

a. Fällung als Fluorid, LiFl. Grenze: 0,25 μg Lithium.
b. Fällung als Phosphat, Li_3PO_4. Grenze: 0,4 μg Lithium.
c. Fällung als Karbonat, Li_2CO_3. Grenze: 0,36 μg Lithium.

a. Lithiumfluorid bildet mikroskopische Würfel, deren Gröfse und Gruppierung je nach dem Fällungsmittel wechselt. Mit Kaliumfluorid erhält man Würfel von 15—20 μ, mit Natriumfluorid Würfel von 20 μ und in nächster Umgebung des Reagens hexagonale Prismen von 30 μ. Ammoniumfluorid fällt Würfel von 15—25 μ, im Übermafs angewendet rechtwinklige Rosetten von 80—100 μ. Für Natriumfluorid stellt sich die Grenze der Reaktion auf 0,5 μg Lithium, mit einem Übermafs von Ammoniumfluorid kann man die Empfindlichkeit verdoppeln. — Kieselfluorwasserstoffsäure (Bořicky) fällt sehr blasse Oktaëder, für eine mikrochemische Reaktion nicht zu empfehlen.

b. Fällung mit Natriumphosphat erfordert Erhitzung bis zum Aufkochen. Sie wird durch Zusatz von Ätznatron oder von Natriumkarbonat befördert, allein auch dann ist Siedhitze nötig, und vollständige Abscheidung nur durch Abdampfen zu erreichen. Der Rückstand liefert nach Behandlung mit kaltem Wasser schwer lösliche Körner und unvollkommene Rauten (nach Streng abgerundete und gegabelte Prismen). Wird eine neutrale Lösung nach Zusatz von Natriumphosphat schnell bis zu beginnendem Sieden erhitzt, so setzt sie klare rechtwinklige Täfelchen ab (10—20 μ), die stark doppelbrechend sind und parallel den Kanten auslöschen.

c. Das beste Fällungsmittel ist Ammoniumkarbonat. Aus verdünnten Lösungen scheidet das Lithiumkarbonat sich während des Konzentrierens am Rande des Tropfens in dünnen Prismen und Nadeln aus, die an Gipskrystalle erinnern, welche unter denselben Umständen abgeschieden sind. Von Salzen des Kaliums, Natriums und Ammoniums ist Lithiumkarbonat durch Zusatz von Wasser zu unterscheiden, worin erstere sofort verschwinden, während die Nadeln des Lithiumkarbonats sich sehr langsam lösen.

Von anderen Reagentien ist zu bemerken, dafs Lösungen von Lithiumverbindungen durch Platinichlorid nicht gefällt werden; Phosphomolybdänsäure und Wismutsulfat geben ähnliche Niederschläge wie in Lösungen von Kaliumsalzen, jedoch sind dieselben weniger schwer löslich. Kaliumantimoniat bewirkt die Entstehung kleiner Sphäroliten (30—50 μ), die aus dünnen Nadeln zusammengesetzt sind. Sie sind löslicher als die linsenförmigen Kryställchen (8—20 μ) des Natriumantimoniats.

Ammonium, s. Stickstoff, 53, b.

4. Caesium.

a. Fällung als Chlorostannat, Cs_2SnCl_6. Grenze: 1,6 μg Caesium.

b. Fällung als Silicomolybdat, Cs_4SiO_4 12 MoO_3 + xH_2O. Grenze: 0,25 μg Caesium.

c. Fällung als Chloroplatinat, Cs_2PtCl_6. Grenze: 0,1 μg Caesium.

a. Stannichlorid fällt aus nicht allzu verdünnten Lösungen von Caesiumsalzen farblose scharf ausgebildete Oktaëder (30—40 μ) von Caesium-Chlorostannat. Da die Fällung durch Salzsäure wenig beeinflufst wird, kann man den Probetropfen abdampfen und den Rückstand in verdünnter Salzsäure lösen, bevor man Stannichlorid zufügt. Alsdann ist Verwechslung mit Kalium und Rubidium kaum zu besorgen. Ist die Anwesenheit von Ammonium nicht ausgeschlossen, so mufs man stärker erhitzen, weil Ammoniumchlorostannat in Salzsäure viel weniger löslich ist als die Chlorostannate von Kalium und Rubidium. Sind lösliche Jodide zugegen, so können gelbe Oktaëder von dem Aussehen des Kaliumchloroplatinats entstehen.

Fig. 9. Caesium-Chlorostannat. Vgr. 180.

Statt des Stannichlorids kann Antimonchlorid oder Wismutchlorid in stark saurer Lösung verwendet werden. Besonders schön fallen diese Reaktionen aus, wenn zugleich ein lösliches Jodid zugesetzt wird. Caesiumjodostibit ist orangerot, Caesiumjodobismutit zinnoberrot, beide pseudohexagonal, die Wismutverbindung mehr zu rhombischen Formen neigend. Ihre Krystalle sind weit gröfser (150 bis 200 μ) als die des Chlorostannats (s. 48, b; 49, a), infolge hiervon geht die Empfindlichkeit der Reaktion bis zu 0,25 μg Caesium.

b. Nach Parmentier können Caesium und Rubidium mit Hilfe von Silicomolybdänsäure von Kalium getrennt werden. Man kann eine gesättigte Lösung von Ammoniumsilicomolybdat[1]) als Reagens

1) Zur Darstellung des Reagens wird eine Lösung von Ammoniummolybdat in verdünnter Salpetersäure (Reagens auf Phosphorsäure) mit einer Lösung von Wasserglas in verdünnter Salpetersäure gemischt. Die Mischung wird gelb und läfst nach Erhitzung bis zum Sieden einen gelben krystallinischen Niederschlag von Ammoniumsilicomolybdat fallen, dessen Menge durch Zusatz von Ammoniumnitrat vermehrt werden kann. Derselbe wird schnell durch Dekantieren ausgewaschen und aus heifsem Wasser umkrystallisiert.

benutzen. Eine solche Lösung wird durch lösliche Verbindungen von Kalium, Natrium und Lithium nicht gefällt. Ammoniumchlorid fällt rundliche Krystallkörner (8—20 μ), Caesiumchlorid liefert viel kleinere gelbe Körner (2—6 μ), Thallosalze fällen feinen gelblichen Staub. Zusatz von Salpetersäure befördert das Absetzen dieser Niederschläge, welche auch in dieser Beziehung Ähnlichkeit mit den entsprechenden Phosphomolybdaten haben.

c. Eine Lösung von Platinichlorid in 200 Teilen Wasser kann zu demselben Zweck dienen wie Ammoniumsilicomolybdat, wenn Verdunstung, und damit das Auskrystallisieren der Chloroplatinate von Kalium und Ammonium verhindert wird. Caesiumchloroplatinat wird in Gestalt licht gelber scharf ausgebildeter Oktaëder (3—5 μ) gefällt, die geraume Zeit vor den gröfseren Oktaëdern des Rubidiumchloroplatinats erscheinen. Statt der verdünnten Lösung von Platinichlorid kann eine gesättigte Lösung von Kaliumchloroplatinat dienen. S. Rubidium, 5, b.

5. Rubidium.

a. Fällung als Silicomolybdat, $Rb_4SiO_4\ 12\ MoO_3 + xH_2O$. Grenze: 0,7 μg Rubidium.

b. Fällung als Chloroplatinat, Rb_2PtCl_6. Grenze: 0,5 μg Rubidium.

a. Die rundlichen, mutmafslich dodekaëdrischen Krystalle des Rubidiumsilicomolybdats sind weit gröfser als die der analogen Caesiumverbindung. Sie messen von 10 bis 20 μ. Die Grenze sofortiger Fällung liegt für Rubidiumchlorid bei hundertfacher Verdünnung, für Caesiumchlorid bei einer Verdünnung 1:300. Die Reaktion ist zuverlässig, kann aber durch trägen Verlauf unbequem werden.

b. Man könnte meinen, dafs Stannichlorid und Ammoniumsilicomolybdat die besten Reagentien seien, um Caesium und Rubidium neben Kalium aufzufinden. In Wirklichkeit ist eine gesättigte Lösung von Kaliumchloroplatinat den genannten Reagentien überlegen. Durch dieselbe wird Thallium zuerst gefällt; der Niederschlag besteht aus sehr kleinen gut ausgebildeten Oktaëdern (1—2,5 μ). Hiernach folgt das Chloroplatinat von Caesium, mit Oktaëdern, die beinahe dreimal so grofs sind (2—6 μ), und erheblich später erscheinen viel gröfsere Oktaëder von Rubidiumchloroplatinat (8—20 μ), welche über

eine dreimal so grofse Entfernung zerstreut sind. Zur Ausführung des Versuches werden am besten zwei oder drei kleine Tropfen der Probe auf demselben Fleck verdampft und auf den Rückstand ein gröfserer Tropfen des Reagens gebracht, welcher sich über denselben hinaus ausbreitet. Bedeckung mit einem Glasplättchen oder einem kleinen Uhrglase ist empfehlenswert, kann aber auch unterbleiben. Im letzteren Falle erfolgt nach einiger Zeit Krystallisation von Kaliumchloroplatinat, diese zeigt sich indessen am Rande des Tropfens und liefert Oktaëder von 30—70 μ.

Gegen die Fällung des Rubidiums als Bitartrat ist der Einwand zu erheben, dafs die Bitartrate von Kalium und Rubidium nahezu gleiche Löslichkeit besitzen. Ist Kalium nicht oder nur in sehr geringer Menge zugegen, so kann eine Lösung von Natriumbitartrat in 20 Teilen Wasser angewendet werden, welche den gröfsten Teil des Rubidiums ausfällt, während alles Caesium in Lösung bleibt. Die Krystalle des Rubidiumbitartrats (rhombische Prismen mit Doma, optisch positiv) gleichen denen der entsprechenden Kaliumverbindung in allen Stücken.

6. Thallium.

a. Fällung als Thallochlorid, TlCl. Grenze: 0,16 μg Thallium.

b. Fällung als Thallojodid; TlJ. Grenze: 0,08 μg Thallium.

c. Fällung als Thallochloroplatinat, Tl_2PtCl_6. Grenze: 0,008 μg Thallium.

a. Salzsäure und lösliche Chloride fällen aus Lösungen von Thalloverbindungen schwer lösliches Thallochlorid (Lösl. 1:400), leicht kenntlich durch auffallend starke Lichtbrechung und durch grofse Krystallisationsfähigkeit. Aus verdünnten Lösungen fallen farblose Würfel (10—15 μ), die man auch stets durch Umkrystallisieren aus heifsem Wasser erhalten kann: aus konzentrierten Lösungen werden kreuzförmige Rosetten von 50—100 μ gefällt, die in auffallendem Licht weifs, in durchgehendem Licht fast

Fig. 10. Thallochlorid (undurchsichtig) und Thallichlorid (gröfsere durchsichtige Täfelchen). Vgr. 200.

schwarz erscheinen. Thallochlorid löst sich in verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure leichter als in Wasser. Der nachteilige Einfluſs dieser Säuren kann durch Natriumacetat beseitigt werden. Diese Reaktion ist nicht sehr empfindlich, dafür empfiehlt sie sich durch ihre Einfachheit und Zuverlässigkeit.

b. Thallojodid ist viel weniger löslich (1 : 4500) als das Chlorid. Zugleich sind seine Krystalle viel kleiner, die gröſsten Rosetten messen 20 μ. Die Form der Krystalle ist, wie bei dem Chlorid, kubisch, dabei sind sie dunkelgelb und beinahe undurchsichtig. Ebenso wie das Chlorid kann die Verbindung aus heiſsem Wasser (besser aus sehr verdünnter Essigsäure) umkryrstallisiert werden.

c. Platinichlorid fällt noch energischer als Jodkalium. Die Fällung erfolgt auch in Lösungen, die viel freie Säure enthalten und liefert gröſsere Krystalle. Dieselben sind etwa halb so groſs (1,5—2 μ) als die Krystalle des Caesiumchloroplatinats, denen sie übrigens zum Verwechseln ähnlich sehen. Am gröſsten fallen sie aus, wenn man sehr verdünnte Lösungen verdunsten läſst.

Phosphomolybdänsäure bringt in Lösungen, die viel freie Salpetersäure enthalten, einen Niederschlag von demselben Aussehen hervor. Diese Reaktion bleibt an Empfindlichkeit weit hinter der soeben beschriebenen zurück, dafür bietet sie die Möglichkeit einer Kontrolle durch eine zweite Reaktion. Wird nämlich ein Körnchen ätzendes Alkali zu dem flüchtig ausgewachsenen Niederschlag gebracht, so löst sich derselbe, und alsbald erscheinen irisierende Blättchen von Thallomolybdat, Tl_2WoO_4, näher beschrieben unter 57, b.

Die von Haushofer vorgeschlagenen Reaktionen mittelst Oxalsäure und mittelst Kaliumbichromat stehen ebenfalls den oben beschriebenen nach. Haushofers Angaben über Thallochromat sind unvollständig; allerdings fällt zunächst ein hellgelbes Pulver, doch wandelt sich dasselbe binnen wenigen Minuten zu prächtigen Nadeln und Spieſsen von Bichromat um. In Ermangelung der Reaktionen, welche von dem Chlorid und Jodid ausgehen, würde diese Reaktion gute Dienste leisten können.

Zum Schluſs muſs noch das Thallichlorid ($TlCl_3$) erwähnt werden (Fig. 10), weil dasselbe nicht selten als ein zufälliges Produkt mikrochemischer Reaktionen auftritt. Es ist löslicher als Thallochlorid und krystallisiert in farblosen oder graulichen hexagonalen Blättchen (20—56 μ), die aus heiſsem Wasser umkrystallisiert werden

können. Da Thallochlorid durch Erwärmen mit Königswasser und mit leicht reduzierbaren Chloriden in Thallichlorid übergeführt wird, hat man sich vor Verwechslung mit ähnlich krystallisierenden Verbindungen (Tl_2MoO_4; Tl_2WO_4) zu hüten.

7. Silber.

a. Fällung als Chlorid, AgCl. Grenze: 0,1 μg Silber.

b. Fällung als Bichromat, $Ag_2Cr_2O_7$. Grenze: 0,15 μg Silber.

a. Amorphes Chlorsilber ist für mikrochemische Beobachtungen nicht brauchbar. Es kann zum Krystallisieren gebracht werden durch Auflösen in heifser Salzsäure und Abkühlen der Lösung (Streng) oder durch Auflösen in Ammoniakflüssigkeit und langsames Verdunsten des Lösungsmittels (Haushofer). Streng giebt als vorherrschende Form das Oktaëder an, oft zu dreien und vieren gruppiert; Haushofer hat vorwiegend Würfel und Kombinationen des Würfels mit dem Oktaëder erhalten. Im allgemeinen ist Ammoniak als Lösungsmittel vorzuziehen, schon deshalb, weil Silberchlorid mit Hilfe desselben leicht von vielen anderen unlöslichen Verbindungen getrennt und durch blofses Verdunsten in charakteristischer Form abgeschieden werden kann. Die Krystalle sind klein, höchstens 20 μ, meistens unter 10 μ, sodafs starke Vergröfserung angewendet werden mufs, wobei wiederum Ammoniak weniger hinderlich ist als starke Salzsäure. Für sehr kleine Quantitäten von Silber mufs die Vergrösserung auf 300 gebracht werden. Trotz dieser Unbequemlichkeit ist die Reaktion von grofsem Wert, zumal für die Auffindung des Silbers neben anderen Metallen. Alkalisalze sind ohne Einflufs auf dieselbe, dies gilt auch von löslichen Chromaten, Phosphaten und Arseniaten. In Gegenwart von Zinkchlorid und Antimonchlorid ändert sich die Gröfse und die Form der Krystalle; es entstehen sechsseitige Tafeln von 20—50 μ. Goldchlorid bringt Oktaëderskelette von 30—50 μ zuwege; Platinichlorid, wovon nur sehr wenig in Lösung geht, bewirkt die Entstehung kreuzförmiger Rosetten von 60—90 μ. Merkurichlorid und Ammoniummolybdat schädigen die Reaktion; Stannichlorid verdirbt sie ganz und gar.

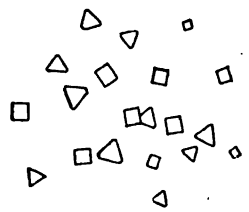

Fig. 11. Silberchlorid, aus ammoniak. Lösung. Vgr. 200.

b. Nach Haushofer werden aus neutralen Lösungen von Silber

bräunliche und schwärzliche Stäbchen gefällt, auch bräunliche ausgefranste Täfelchen. Zahlreiche Versuche mit Silberlösung, die mit wenig Salpetersäure angesäuert war, und mit Ammoniumbichromat oder Kaliumbichromat als Fällungsmittel, haben stets grofse prismatische Krystalle von lebhafter gelblich roter bis dunkel blutroter Farbe geliefert. Dem Anschein nach sind sie monoklin, in Wirklichkeit gehören sie dem triklinen System an. Spitzer Winkel der Rauten = 43°. In einigen Minuten kann man Rechtecke und Rauten von 30 : 70 μ, Spiefse von 15 : 300 μ erhalten; letztere können in einer Viertelstunde eine Länge von 2000 μ erreichen. Silberbichromat löst sich in Ammoniak und in Salpetersäure. Mifsratene Niederschläge aus ammoniakalischer Lösung krystallisieren zu lassen, nützt wenig, es entstehen kleine mifsfarbige Krystalle eines ammoniumhaltigen Chromats. Dagegen gelangt man sehr wohl zum Ziel durch Umkrystallisieren aus sehr verdünnter Salpetersäure, wenn nötig unter wiederholtem Erwärmen. Wenn viel Silbersulfat zugegen ist, bildet sich, auch in Gegenwart von viel Salpetersäure, das rhombisch krystallisierende Chromat Ag_2CrO_4. S. 44, a. — Diese Reaktion ist der unter a) beschriebenen vorzuziehen, wofern nicht lösliche Chloride oder gröfsere Mengen von Metallen zugegen sind, welche durch Kaliumbichromat aus sauren Lösungen gefällt werden.

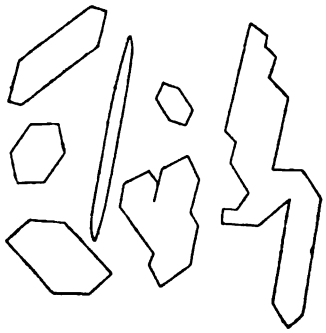

Fig. 12. Silberbichromat. Vgr. 60.

Von Haushofer sind noch viele andere Silberverbindungen in Vorschlag gebracht worden, u. a. das Karbonat, das Arsenit (gelbe Flocken, Kreuze und Täfelchen, leicht löslich in Ammoniak und in Salpetersäure), das Phosphat, Oxalat, Tartrat, und das Acetat; von Streng ist neben dem Chlorid das Arseniat empfohlen. Alle diese Verbindungen sind in Ammoniak und in starken Säuren leicht löslich, das Arseniat, welches rotbraune, drei- und vierstrahlige Krystalliten bildet, wird von freier Essigsäure nicht angegriffen. Das Acetat krystallisiert besonders leicht, in grofsen perlmutterglänzenden Blättchen, die sich, in Ermanglung einer besseren Reaktion, für mikrochemische Nachweisung von Essigsäure würden verwenden lassen.

8. Magnesium.

a. Fällung als Ammonium-Magnesiumphosphat, $NH_4MgPO_4 + 6H_2O$. Grenze: 0,0012 μg Magnesium.

b. Fällung als Magnesiumpyroantimoniat, $MgH_2Sb_2O_7 + 9H_2O$.

a. Der Probetropfen wird durch Zusatz von Ammoniumchlorid und Übersättigung mit Ammoniak für die Fällung vorbereitet. Die von Streng gegebene Vorschrift, nach dem Zusatz von Ammoniak zu erwärmen, ist sehr zweckmäfsig, man erhält auf diese Weise leichter gut entwickelte Krystalle. Als Fällungsmittel kann Natriumphosphat oder das bei Lötrohrversuchen gebräuchliche Doppelsalz von Natriumphosphat und Ammoniumphosphat gebraucht werden. Ein Körnchen desselben wird in die warme, stark nach Ammoniak riechende Flüssigkeit gebracht. Lösungen, welche mehr als 0,5% Magnesium enthalten, geben gröfstenteils X-förmige Krystallskelette, erst gegen das Ende der Fällung kommen gut ausgebildete hemimorphe Krystalle (10 — 20 μ) des rhombischen Systems zum Vorschein. Ist Beryllium zugegen, so kann an Stelle von Ammoniak Ammoniumkarbonat benutzt werden. Eisen und Aluminium werden durch Zusatz von Ammoniumcitrat in Lösung gehalten, wobei jedoch zu beachten ist, dafs unter diesen Umständen statt hemimorpher Individuen Zwillinge von pseudohexagonaler Form entstehen können. Ferner ist zu bemerken, dafs neben dem Doppelphosphat $NH_4MgPO_4 + 6H_2O$ analog zusammengesetzte und mit ihm isomorphe Doppelphosphate von Fe, Mn, Co und Ni existieren, wodurch leicht Irrungen veranlafst werden können. Eisen und Mangan werden als Hydroxyde abgeschieden, wenn man zwischen dem Zusatz des Ammoniaks und des Phosphats etwa zwei Minuten verstreichen läfst. Kobalt kann zusammen mit Eisen und Mangan durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd zur ammoniakalischen Lösung ausgefällt werden (11, c), Nickel als Tripelnitrit (12, a, b). Die Löslichkeit des Ammonium-Magnesiumphosphats ist so gering (1 : 15000), dafs die Reaktion wohl kaum jemals an zu grofser Verdünnung scheitern wird; sie mifslingt öfter, weil man ihr zu wenig Zeit gab (für sehr verdünnte Lösungen fünf bis zehn

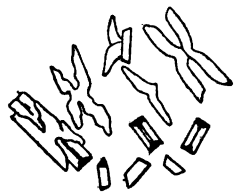

Fig. 18. Ammonium-Magnesiumphosphat. Die kleinen vollständig ausgebildeten Krystalle sind aus sehr verdünnter Lösung abgeschieden. Vgr. 200.

Minuten) oder weil man zu wenig Ammoniumchlorid und Ammoniak zugesetzt hatte.

b. Kaliumpyroantimoniat fällt aus neutralen und ammoniakalischen Lösungen von Magnesiumsalzen sechsseitige glänzende Prismen. Der Umstand, dafs zugleich Calcium und Natrium gefällt werden können, nimmt dieser Reaktion viel von ihrem Wert.

Ferrocyankalium fällt neutrale oder saure Lösungen nicht; wird Ammoniak zugefügt, so entstehen feine Nadeln und Blättchen eines Doppelsalzes. Ein ähnliches Verhalten zeigt Seignettesalz. Die Empfindlichkeit dieser Reaktionen ist ein Zehntel der Empfindlichkeit der Reaktion a.)

Oxalsäure giebt in neutralen Lösungen keinen Niederschlag. Auf Zusatz von viel Essigsäure scheiden sich dünne Nadeln von Magnesiumoxalat ab. Aus Lösungen, die Magnesium und Zink enthalten, fällt Oxalsäure bisweilen ein Doppeloxalat, das in sechsseitigen Täfelchen krystallisiert.

Kaliumoxalat bewirkt in einigermafsen konzentrierten Lösungen einen körnig-krystallinischen Niederschlag, welcher durch ein Übermafs des Fällungsmittels gelöst wird, wenn die Lösung nicht sehr konzentriert war.

Natriumbikarbonat bringt bei gewöhnlicher Temperatur erst nach längerer Zeit einen Niederschlag in Lösungen von Magnesiumsalzen hervor. Unter dem Eintrocknen scheiden sich leichte Flocken ab. Ist neben dem Magnesium auch Calcium zugegen, so wird durch das Magnesium die Krystallisation des Calciumkarbonats verhindert; es scheiden sich alsdann sogleich formlose Körner und kleine Sphäroliten ab. Aus Lösungen, welche Magnesium und Phosphorsäure enthalten, fällt ein Übermafs von Natriumkarbonat oder Bikarbonat nach einigen Minuten monokline, sehr schwach polarisierende Prismen, von derselben Gröfse und Gruppierung, wie Krystalle von Manganooxalat. Fig. 15.

Magnesiumfluosilikat ist von Bořicky zum Nachweis des Magnesiums benutzt worden. Es krystallisiert in farblosen Rhomboëdern, und gehört, wie das Calciumfluosilikat, zu den leicht löslöslichen Salzen.

9. Beryllium.

Fällung als Kalium-Berylliumoxalat, $K_2C_2O_4.BeC_2O_4$. Grenze: 0,08 μg Beryllium.

Ein geringer Zusatz von Kaliumoxalat bringt nur in konzentrierten Lösungen von Berylliumsalzen X-förmige Dendriten von Berylliumoxalat hervor (Lösl. 1:100). Ein mäfsiger Überschuss von Kaliumoxalat veranlafst die Entstehung eines viel weniger löslichen Doppelsalzes, welches sich in dicken, stark lichtbrechenden monoklinen Krystallen (80—120 μ) ausscheidet, die oft nach Art der Gipszwillinge verwachsen sind. Der spitze Winkel der Rauten ist 55°, der einspringende Winkel der Zwillinge 110°, die Doppelbrechung stark negativ, der Auslöschungswinkel 38° (mit ∞ P). Bei unrichtigem Verhältnis der Substanzen entstehen aufserdem grofse stachlige Sphäroliten von dünnen blassen lanzettförmigen Blättchen. Ammoniumoxalat eignet sich viel weniger zu dieser Reaktion als Kaliumoxalat, und Natriumoxalat scheint gar kein krystallisierbares Doppelsalz mit Berylliumoxalat zu bilden. Starke Säuren zersetzen das Kalium-Berylliumoxalat; aus Wasser und aus sehr verdünnter Essigsäure kann es ohne Veränderung umkrystallisiert werden. Die Lösung kann nach dem Erkalten lange Zeit übersättigt bleiben. Oft gelingt es, durch Zerdrücken eines Körnchens von Kaliumoxalat Krystallbildung herbeizuführen. Einige Metallsalze bewirken Veränderungen in der Form und Gröfse der Krystalle des Kalium-Berylliumoxalats. Merkurichlorid macht dieselben gröfser, prismatisch (120—200 μ), ohne dafs eine merkliche Quantität Quecksilber von dem Doppeloxalat aufgenommen würde. Sind Zink oder Magnesium in erheblichen Quantitäten zugegen, so entstehen im Gegenteil kleinere Krystalle, die neben Beryllium Zink und Magnesium enthalten.

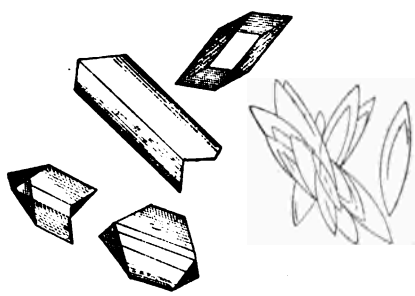

Fig. 14. Kalium-Berylliumoxalat. Vgr. 120.

Lösungen, die mit Kaliumoxalat auf Beryllium untersucht werden sollen, müssen neutral, oder mit wenig Essigsäure angesäuert sein. Durch Eisen, Aluminium und Magnesium wird die Reaktion nicht merklich beeinträchtigt. Anders ist es mit Ammonium. Hatte man Ammoniumkarbonat gebraucht, um Beryllium von anderen Metallen zu trennen, so müssen die Ammoniumsalze durch Erhitzen ausgetrieben werden, bevor man an die Prüfung mit Kaliumoxalat geht,

— Die von Haushofer[1]) vorgeschlagenen Reaktionen — Krystallisation als Berylliumchloroplatinat und Berylliumsulfat — sind von geringem Wert, da sie vollkommene Isolierung des Berylliums in dem Probetropfen voraussetzen und überdies durchaus nicht empfindlich sind. Berylliumsulfat ist leicht löslich, das Chloroplatinat ist zerfliefslich.

Besseren Erfolg kann man sich von einer Abänderung der zweiten der von Streng vorgeschlagenen Reaktionen auf Natrium (2, b) versprechen, wodurch dieselbe zur Anwendung auf Beryllium geeignet wird, welches sich bei dieser Reaktion ebenso verhält, wie Magnesium. Uranylacetat giebt mit Berylliumsalzen und sehr wenig Natriumacetat blafsgelbe rhomboëdrische Krystalle, die bei langsamer Ausbildung eine Gröfse von 200 μ erreichen können. Bei schnellem Wachstum entstehen Krystallskelette von tetraëdrischem Habitus. Selbstverständlich darf die Lösung kein Magnesium enthalten und auch keine schweren Metalle, die wie Zink, Kobalt und Kupfer, eben solche Tripelacetate bilden können. Hat man zu viel Natriumacetat zugefügt, so entstehen hellgelbe Tetraëder von Natrium-Uranylacetat, zu Ungunsten des Tripelacetats. In diesem Falle erwärme man mit Ammoniak, beseitige einen Teil des Natriums durch Absaugen mit Filtrierpapier und löse abermals in Essigsäure.

Die von Rössler angegebene Fällung von Ammonium-Berylliumphosphat durch Kochen einer neutralisierten Lösung dieser Verbindung in Salzsäure eignet sich nicht für mikrochemische Anwendung. Der Niederschlag ist zwar dicht, aber durchaus nicht krystallinisch.

10. Mangan.

a. Fällung als Oxalat, $MnC_2O_4+3H_2O$. Grenze: 1 μg Mangan.

b. Fällung als Ammoniummanganophosphat, $NH_4MnPO_4+6H_2O$. Grenze: 0,3 μg Mangan.

c. Fällung als Superoxyd, MnO_2. Grenze: 0,2 μg Mangan.

a. In Lösungen von Manganverbindungen, die ein wenig freie Essigsäure enthalten, entstehen auf Zusatz von Oxalsäure sehr charakteristische Speichenkränze (100—120 μ), aus je drei farblosen Stäbchen oder Garben gebildet, die einander unter Winkeln von 60° durchkreuzen. Die dünnen Stäbchen haben eine unter 60° gegen die Längs-

1) Haushofer, a. a. O. S. 23, 24.

axe geneigte Endfläche, sie zeigen lebhafte Polarisationsfarben. Der Auslöschungswinkel ist = 0, die Doppelbrechung positiv. Die Bildung dieser sternförmigen Aggregate wird durch gröfsere Mengen von Zink, Kobalt und Nickel beeinträchtigt. Starke Säuren verhindern die Fällung des Mangans durch Oxalsäure, und können nicht durch Natriumkarbonat unschädlich gemacht werden, da auch gröfsere Mengen von Alkalisalzen störend sind. Wenn kein grofses Übermafs von Oxalsäure angewendet wurde, kaun man sich bisweilen durch ein Übermafs von Ammoniak helfen, welches kleine Sterne (50 μ) und gefranste Stäbchen der Verbindung $MnC_2O_4 . MnN_2H_6C_2O_4 + 6H_2O$ hervorbringt. Nach einigen Minuten verblassen die Umrisse dieser Gebilde, können aber durch Zusatz eines Tropfens Ammoniakflüssigkeit wieder hergestellt werden.

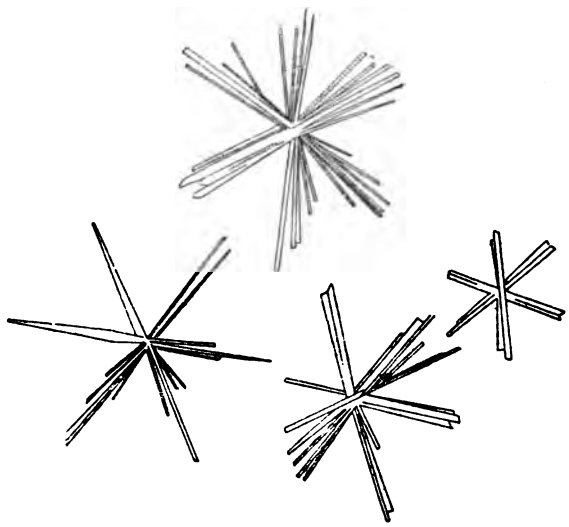

Fig. 15. Manganoxalat. Vgr. 120.

b. Die schnelle Oxydation ammoniakalischer Lösungen von Manganoverbindungen macht einige Abänderungen an dem für Magnesium angegebenen Verfahren (8, a) nötig. Das Natriumphosphat wird in Ammoniak gelöst und ein Tropfen dieser Lösung in den erwärmten und mit Ammoniumchlorid versetzten Tropfen der sauren Manganlösung gebracht. Die hemimorphen Krystalle des Ammonium-Manganophosphats erreichen eine Länge von 40 μ, übrigens gleichen sie vollkommen denen des Ammonium-Magnesiumphosphats. Für weitere Untersuchung müssen sie ausgewaschen werden, was leicht auszuführen ist, da sie am Glase haften. Nach dem Abspülen mit einigen Tropfen Wasser kann die Anwesenheit von Mangan mittelst ätzender Alkalien und Wasserstoffsuperoxyd dargethan werden. Die Krystalle färben sich lebhaft braun, unter Erhaltung ihrer Form.

c. Mangan (und Kobalt) kann in ammoniakalischer Lösung durch Fällung mit Wasserstoffsuperoxyd von Magnesium, Zink und Nickel getrennt werden; von Kobalt trennt man Mangan am besten nach Hampes Methode, durch Kochen mit Salpetersäure und Kaliumchlorat. Liegt eine Lösung in Salzsäure vor, so thut man am besten, dieselbe vorher wiederholt mit Salpetersäure abzudampfen. Um nicht zu grofse Mengen von Alkalisalzen in den Rückstand zu bringen, mufs man mit dem Kaliumchlorat sparsam umgehen. Man kann alsdann durch vorsichtiges Abdampfen ein schwarzbraunes Häutchen von Superoxyd erhalten, das sich gut auswaschen läfst. Es kann mit Oxalsäure, nach 10, a, oder am Platindraht mit Natriumkarbonat weiter geprüft werden. Meistens wird man die Probe auf trockenem Wege wählen, welche an Einfachheit, Sicherheit und Empfindlichkeit unter den Reaktionen auf Mangan obenan steht.

11. Kobalt.

a. Fällung als Kalium-Kobaltonitrit, $(KNO_2)_6.Co_2(NO_2)_6 + 3H_2O$. Grenze: 0,1 μg Kobalt.

b. Fällung als Kobalto-Merkurisulfocyanat, $Co(CNS)_2.Hg(CNS)_2$. Grenze: 0.3 μg Kobalt.

c. Fällung als Ammonium-Kobaltophosphat, $NH_4CoPO_4 + 6H_2O$. Grenze: 0,02 μg Kobalt.

d. Fällung als Purpureokobaltchlorid, $N_6H_{14}Co_2(NH_4)_4Cl_6$. Grenze: 0,2 μg Kobalt.

a. Man kann von saurer und von ammoniakalischer Kobaltlösung ausgehen. In letzterer bringt Kaliumnitrit intensiv gelbbraune Färbung zuwege. Essigsäure bewirkt dann Fällung von gelben Körnchen (2—4 μ), welche in durchgehendem Licht fast schwarz erscheinen. Bei langsamer Abscheidung aus heifser Lösung zeigen sie sich als dunkelgelbe Würfel und Oktaëder (20 μ). In sehr verdünnten Lösungen nimmt vollständige Fällung recht lange Zeit in Anspruch. Diese Reaktion ist besonders wertvoll, weil bei Abwesenheit von Metallen der Bariumgruppe (durch Erwärmen mit Ammoniak und Ammoniumkarbonat zu beseitigen) nur Kobalt gefällt wird und weil die das Nickel enthaltende Flüssigkeit leicht von dem am Glase haftenden Niederschlage getrennt werden kann. Für besondere Fälle kann die Empfind-

Fig. 16. Kalium-Kobaltonitrit. Vgr. 300.

lichkeit der Reaktion durch Zusatz von Caesiumchlorid verdoppelt und durch Zusatz von Thalliumnitrat vervierfacht werden. S. 23, a.

b. Eine charakteristische und zum Aufsuchen von Kobalt bequeme Reaktion. Als Reagens dient eine Lösung von Ammonium-Merkurisulfocyanat. Hat man nicht mehr Ammoniumsulfocyanat angewendet, als nötig ist, um das Merkurisulfocyanat aufzulösen, so fällt das Reagens unansehnliche weifsliche Nadeln der Verbindung $Co(CNCS)_2 . 2Hg(CNS)_2$. Um die rechte Wirkung zu erhalten, mufs man noch halb so viel Ammoniumsulfocyanat zufügen. Das Reagens bringt alsdann in Kobaltlösungen dicke blaue Krystalle des rhombischen Systems hervor. Einzelne, gut ausgebildete Krystalle sind selten, gewöhnlich sind sie zu unregelmäfsigen Klumpen und Stachelkugeln gruppiert. Ihre Farbe ist ein prächtiges Blau, an dicken Krystallen in schwarz übergehend. In heifsem Wasser sind sie ziemlich löslich und kommen bei dem Verdunsten der Lösung am Rande wieder zum Vorschein. Von starken Säuren werden sie schnell zersetzt und gelöst. Ammoniak bringt die blaue Farbe zum Verschwinden, Essigsäure stellt dieselbe wieder her, wobei ein Übermafs wenig schadet. Durch Ätznatron und Wasserstoffsuperoxyd wird die Mutterlauge braun gefärbt, während die abgeschiedenen Krystalle kaum angegriffen werden. Das Reagens hat keine wahrnehmbare Wirkung in Lösungen von Nickel, Mangan und Magnesium. In Lösungen von Zink und Cadmium bringt es farblose Krystalle hervor, wenn zugleich Kobalt anwesend ist, blafsblaue Mischkrystalle. Ist Kupfer neben Kobalt in Lösung, so entstehen neben den blauen Krystallgebilden des Kobaltdoppelsalzes gelbgrüne Rauten und Nadeln von Cupri-Merkurisulfocyanat (23, c), aber keine Mischkrystalle. Es können jedoch kupferhaltige Mischkrystalle zustande kommen, wenn neben Kobalt und Kupfer Zink oder Cadmium in weit überwiegender Menge zugegen ist. Solche Mischkrystalle, die neben viel Zink und Quecksilber sehr kleine Mengen von Kobalt und Kupfer enthalten, sind durch eine eigentümliche bräunlich violette Farbe ausgezeichnet, welche an die Reduktionsfärbung von Boraxperlen erinnert, die Kobalt und Kupfer

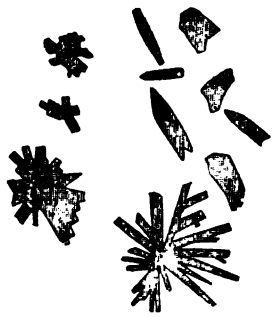

Fig. 17. Kobalto-Merkurisulfocyanat. Vgr. 60.

enthalten. Es liegt nahe, die Bildung dieser verschiedenen Mischkrystalle für gleichzeitige Nachweisung von Zink, Kobalt und Kupfer zu verwerten; aufserdem kann ein Zusatz von Zinkacetat von Nutzen sein, um die Empfindlichkeit der Reaktion auf Kobalt zu verdreifachen und um dieselbe auch in Lösungen anwenden zu können, welche grofse Mengen von Alkalisalzen enthalten.

c. Die Fällung kann in derselben Weise ausgeführt werden, wie für Mangan (10, b). Sehr bequem ist die Verwendung von Ammoniumkarbonat an Stelle von Ammoniak. Man hat nur der kobalthaltigen Lösung ein Übermafs von Ammoniumkarbonat und ein wenig Natriumphosphat zuzusetzen, um in kurzer Zeit schöne Krystalle des Doppelphosphats zu erhalten. Dieselben sind langgestreckt; wenn ein grosses Übermafs von Ammoniumsalzen zugegen ist, können sie eine Länge von mehr als 100 μ erreichen. Durch ätzende Alkalien und Wasserstoffsuperoxyd werden sie dunkelbraun gefärbt, was zur Unterscheidung von Nickeldoppelphosphat benutzt werden kann. Man kann auch die Reaktion b) heranziehen, um Krystalle des Doppelphosphats auf Kobalt zu untersuchen. Man wäscht sie zu dem Ende mit einem Tropfen Wasser, löst durch Erwärmen mit Essigsäure und prüft diese Lösung mit Ammonium-Merkurisulfocyanat. Zusatz von Zinkacetat leistet hierbei gute Dienste.

d. Man schlägt denselben Weg ein, wie für die Fällung von Doppelphosphat, nur kommt ein wenig Kaliumpermanganat an die Stelle des Natriumphosphats. In diesem Stadium des Versuchs scheiden sich bisweilen dicke bräunliche Krystalle aus, wahrscheinlich von Luteokobaltchlorid. Sie verschwinden bei dem schliefslichen Erwärmen mit einem kleinen Übermafs von Salzsäure, wodurch kleine violette Prismen und tetragonale Pyramiden von Purpureokobaltchlorid gefällt werden. Die Verbindung kann aus sehr verdünnter Salzsäure umkrystallisiert werden. In Salzsäure von mittlerer Konzentration ist sie beinahe unlöslich. — Magnesium, Zink und Nickel können von Kobalt und Mangan getrennt werden, nachdem die beiden letzteren in Superoxyde umgewandelt sind, entweder durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd zu einer Lösung in verdünntem Ammoniak oder durch Erhitzen der trockenen Nitrate bis zur Schwärzung. Magnesium, Zink und Nickel können aus dem Rückstand mittelst verdünnter Salpetersäure ausgezogen werden. — Über die Fällung von Kobalt mittelst Oxalsäure s. 12, c.

12. Nickel.

a. Fällung als Kalium-Nickel-Bleinitrit, $K_2NiPb(NO_2)_6$. Grenze: 0,008 μg Nickel.

b. Fällung als Ammonium-Nickelphosphat, $NH_4NiPO_4 + 6\,H_2O$. Grenze: 0,01 μg Nickel.

c. Fällung als Nickeloxalat, $NiC_2O_4 + 2\,H_2O$. Grenze: 1 μg Nickel.

a. Kaliumnitrit bewirkt weder in sauren noch in ammoniakalischen Lösungen von Nickel sichtbare Veränderung. Setzt man zu einer ammoniakalischen Lösung Kaliumnitrit und danach ein wenig Bleiacetat, so erfolgt ein dicker, weifser Niederschlag von unlöslichen Bleisalzen. Wird nunmehr neben diesen Niederschlag ein Tröpfchen Essigsäure gebracht, so schlägt sich das Tripelnitrit $K_2NiPb(NO_2)_6$ als gelbes Pulver auf und neben dem Bleisalz nieder. In sauren Lösungen erfolgt nach dem Zusatz von Bleiacetat bis zu 6000 facher Verdünnung des Nickels sofortige Fällung, in stärker verdünnten Lösungen wird sie durch gelindes Erwärmen befördert. Die Verbindung kann ebenso wie das Kalium-Kobaltnitrit, dem sie in Form und Farbe vollkommen ähnlich ist, aus heifsem Wasser umkrystallisiert werden; besser noch aus einer sehr verdünnten Lösung von Kaliumnitrit, die mit Essigsäure angesäuert ist. Barium, Strontium und Calcium können bei dieser Reaktion das Blei vertreten, jedoch wird der Verlauf hierbei verlangsamt. Man wird zu Calciumsalzen greifen, wenn lösliche Sulfate in grofser Menge zugegen sind, mufs dann aber länger warten und erhält einen weniger dichten Niederschlag als mit Bleisalzen.

Fig. 18. Kalium-Nickel-Bleinitrit. Vgr. 200.

b. Die Fällung ist nach reichlichem Zusatz von Ammoniumchlorid und Ammoniak auszuführen. Sie gelingt am besten mit Ammoniumchlorid und Ammoniumkarbonat. Die Krystalle des Ammonium-Nickelphosphats sind kürzer als die des Ammonium-Kobaltphosphats; sie haben oft das Ansehen von quadratischen Täfelchen. Durch Wasserstoffsuperoxyd und ätzende Alkalien werden sie nicht gebräunt, auch wirkt Wasserstoffsuperoxyd nicht oxydierend auf ammoniakalische Nickellösungen.

c. Oxalsäure fällt aufserordentlich träge, und die Empfindlichkeit der Reaktion läfst auch viel zu wünschen übrig. Sie ist kaum halb so grofs als in Kobaltlösungen. Der Niederschlag von Nickeloxalat ist feinpulverig, den ganzen Tropfen gleichmäfsig trübend; er gleicht in dieser Beziehung dem Cuprioxalat. Von Ammoniakflüssigkeit wird Nickeloxalat leicht aufgelöst und bei dem Verdunsten des Lösungsmittels in unveränderter Gestalt wieder abgeschieden. Ammoniumchlorid ändert an diesem Verhalten nichts, während Kobaltoxalat bei reichlichem Zusatz von Ammoniumchlorid mehrere Stunden lang in der ammoniakhaltigen Flüssigkeit gelöst bleiben kann. Das von Laugier auf dies ungleiche Verfahren der Oxalate gegründete Verfahren zur Scheidung des Kobalts von Nickel ist durch Haushofer für eine mikrochemische Reaktion herangezogen worden. Es ist zeitraubend, und wird durch die Reaktionen a) und b) entbehrlich gemacht.

13. Zink.

a. Fällung als Natrium-Zinkkarbonat, $3\,Na_2CO_3 . 8\,ZnCO_3 + 8\,H_2O$. Grenze: 0,01 μg Zink.

b. Fällung als Zinkoxalat, $ZnC_2O_4 + 2\,H_2O$. Grenze: 0,1 μg Zink.

c. Fällung als Zink-Merkurisulfocyanat, $Zn(CNS)_2 . Hg(CNR)_2$. Grenze: 0,1 μg Zink.

d. Fällung als Zinkferricyanid, $Zn_3Fe_2(CN)_{12}$. Grenze: 0,05 μg Zink.

a. Natriumbikarbonat fällt aus sauren Lösungen, die Zink und Cadmium enthalten, zuerst Cadmiumkarbonat, in Gestalt stark lichtbrechender Kügelchen von 2 μ. Nach kurzer Zeit erscheint eine flockige Trübung von Zinkkarbonat, welche durch ein Übermafs des Fällungsmittels aufgehellt wird und farblosen Tetraëdern von 7—20 μ Platz macht, welche am Glase haften. Kaliumkarbonat giebt gröfsere Tetraëder, mit Neigung zu Zwillingsbildung; in noch höherem Grade gilt dies von Lithiumkarbonat. Sind gröfsere Mengen von Ammoniumsalzen zugegen, so entstehen Kügelchen von 6—10 μ. Magnesiumsalze bewirken die Bildung eines feinkörnigen Niederschlages. Cadmium beeinträchtigt die Ausbildung der Tetraëder, wenn sein Verhältnis zum Zink 5 % übersteigt. — Anders verhalten sich ammoniakalische Lösungen von Zink, welche Cadmium und andere

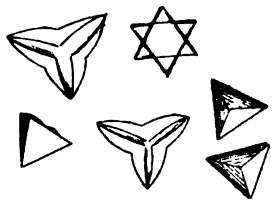

Fig. 19. Natrum-Zinkkarbonat. Vgr. 300.

Metalle enthalten. Natriumbikarbonat fällt auch aus solchen Lösungen das Cadmium vor dem Zink, als Körnchen von 2—3 μ. In Lösungen von mäfsiger Verdünnung entstehen nach einer Minute Tetraëder von Natrium-Zinkkarbonat. Sie erscheinen am Rande des Tropfens als stark lichtbrechende Körner und entwickeln sich schnell zu scharf ausgebildeten Krystallen von 10—25 μ. In konzentrierten Lösungen kann ein flockiger Niederschlag von Zinkkarbonat entstehen. Man füge alsdann ein grosses Übermafs von Natriumkarbonat zu und setze das Präparat, mit einem Uhrgläschen bedeckt, zur Seite bis die Flocken von den langsam wachsenden Tetraëdern aufgezehrt sind. In ammoniakalischen Lösungen stört Cadmium so wenig, dafs 3% Zink neben 97% Cadmium nachgewiesen werden konnte. Kobalt scheidet sich als flockiges, Nickel als pulveriges, Calcium als feinkrystallinisches Karbonat ab. Ist zu viel pulveriger Niederschlag entstanden, so ziehe man die klare Flüssigkeit zur Seite, schneide den Verbindungskanal mit einem Röllchen Filtrierpapier ab und füge abermals Natriumbikarbonat zu. Magnesium hat denselben störenden Einfluſs wie in sauren Lösungen und ähnlich verhält sich Kupfer. Kleine Mengen von Magnesium können aus der ammoniakalischen Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Natriumphosphat entfernt werden (8, a). Ist viel Magnesium zugegen, so ist es zweckmäfsiger, Zink und Cadmium durch metallisches Magnesium abzuscheiden, das schwammige Metall schnell auszuwaschen und mit Essigsäure den gröfsten Teil des Zinks mit wenig Cadmium auszuziehen. Für die Untersuchung zinkhaltiger Legierungen hat sich das folgende abgeänderte Verfahren sehr brauchbar gezeigt. Die Metalle werden in Salpetersäure gelöst und durch Erhitzen der Nitrate in Oxyde verwandelt. Durch schnelles Eintrocknen mit Natronlauge und Ausziehen mit Wasser wird Zinkoxyd in Lösung gebracht, und die Ausscheidung von Natrium-Zinkkarbonat durch Zusatz von Ammoniumkarbonat bewirkt. Ist wenig Zink zugegen, so mufs man die Probetropfen eintrocknen lassen. Die Tetraëder kommen dann zum Vorschein, wenn die Alkalisalze in einem Tropfen Wasser aufgelöst werden.

b. Oxalsäure fällt aus Zinklösungen kleine prismatische Kryställchen (20—25 μ), mit abgerundeten Kanten und Ecken. Starke Säuren beinträchtigen die Fällung, jedoch ist eine grofse Menge von Salzsäure nötig, um sie ganz zu verhindern. Kaliumoxalat fällt schneller und liefert kleinere Krystalle. Mit einem Übermafs von Kaliumoxalat

oder Ammoniumoxalat entstehen leichter lösliche Doppelsalze. Ammoniak löst Zinkoxalat mit Leichtigkeit, bei dem Verdunsten des Lösungsmittels krystallisieren schöne, dicht verzweigte und gekrauste Rosetten von 200—700 μ. Cadmium beeinträchtigt diese Krystallisation und in noch höherem Grade thut dies das Magnesium.

c. Die Stammform des Zink-Merkurisulfocyanats, ein rechtwinkliges Stäbchen des rhombischen Systems, kommt ausnahmsweise in verdünnten Lösungen und mit grofsem Übermafs von Ammoniumsulfocyanat zum Vorschein. In der Regel erscheinen gegabelte und verzweigte, oft sonderbar gekrümmte und gefiederte Gebilde. Magnesium beeinflufst dieselben nicht; durch Cadmium werden sie vereinfacht. Über zusammengesetzte Sulfocyanate von Quecksilber, Zink und Kobalt s. 11, b, über die Kombination von Quecksilber, Zink und Kupfer s. 23. c.

d. Ferrocyankalium bewirkt einen gelatinösen farblosen Niederschlag; Ferricyankalium fällt ein gelbes Pulver, aus sehr verdünnten Lösungen gelbe Würfel (5—12 μ). Cadmium zeigt dasselbe Verhalten wie Zink, Magnesium ist ohne Einfluſs auf diese Reaktion.

e. Zinkphosphat löst sich leicht in Ammoniak, ohne daſs Bildung eines Doppelsalzes statt hat. Ganz abweichend ist das Verhalten des Arseniats, welches mit Ammoniak ein Doppelsalz bildet, von der Zusammensetzung $NH_4ZnAsO_4 + 6\,H_2O$. Die Krystalle des Ammonium-Zinkarseniats stimmen in Form und Gröfse mit denen des Ammonium-Magnesiumphosphats überein. Man begegnet ihnen öfter bei Untersuchung arsenhaltiger Erze. Ungeachtet der Empfindlichkeit dieser Reaktion und der auffallenden Form der Krystalle bleibt dieselbe von allgemeiner Verwendung ausgeschlossen, weil mehrere Metalle Doppelarseniate derselben Form geben, darunter auch das Cadmium. Sie kann zum Aufsuchen von Arsensäure benutzt werden, in Fällen wo die Anwendung von Calciumverbindungen (51, a) ausgeschlossen ist. Zinkchromat gleicht dem Strontiumchromat in allen Beziehungen, ausgenommen seine Löslichkeit in Ammoniak, welche es mit Cadmiumchromat gemein hat. Magnesium hat keinen Einfluſs auf diese Reaktion.

f. Ein gutes Reagens für Unterscheidung von Zink und Cadmium ist Ortho-Phtalsäure. Man löst Ammonium-Orthophtalat in Wasser, säuert mit Essigsäure an, fügt Thallonitrat zu und schlieſslich das zu prüfende Metallsalz. Ist Zink in nicht allzukleiner

Menge zugegen, so scheiden sich alsbald in der Nähe des Thallonitrats viereckige und sechseckige Täfelchen von Thallo-Zink-Orthophtalat ab, farblos, stark polarisierend, mit gerader Auslöschung. Cadmium liefert bei gleicher Behandlung weit grössere leicht lösliche Prismen, von den Täfelchen der Zinkverbindung auf den ersten Blick zu unterscheiden. Diese Reaktion ist weniger empfindlich als die vorher beschriebenen, dafür aber in hohem Mafse charakteristisch. Weitere Einzelnheiten in Heft IV der Anl. zur mikrochem. Anal. organ. Verbindungen, § 54, e.

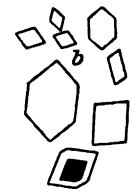

Fig. 20. Thallo-Zink- o-Phtalat. 60 : 1.

14. Cadmium.

a. Fällung als Cadmiumkarbonat. Grenze: 0,01 μg Cadmium.

b. Fällung als Cadmiumoxalat, $CdC_2O_4 + 3\,H_2O$. Grenze: 0,34 μg Cadmium.

c. Fällung als Cadmium-Merkurisulfocyanat, $Cd(CNS)_2$. $Hg(CNS)_2$. Grenze: 1 μg Cadmium.

d. Fällung als Cadmiumferricyanid, $Cd_3Fe_2(CN)_{12}$. Grenze: 0,03 μg Cadmium.

a. Die bereits besprochene Fällung des Cadmiums durch Natriumbikarbonat (13, a) ist wegen der feinkörnigen Beschaffenheit des Niederschlages nur dann beweisend, wenn sie in ammoniakalischer Lösung ausgeführt wird, aus welcher Magnesium, Nickel u. s. w. als Doppelphosphate entfernt sind. Ist die Quantität des Niederschlages nicht gar zu klein, so kann die nächstfolgende Reaktion (14, b) zu weiterer Prüfung desselben herangezogen werden.

b. Lösungen von Cadmium, die kein Zink enthalten, geben mit Oxalsäure recht charakteristische farblose Rauten und Parallelogramme des monoklinen Systems (40—80 μ). Spitzer Winkel = 67°; Auslöschungswinkel (mit ∞ P) = 28°; Doppelbrechung schwach, positiv. Ein Zinkgehalt von 10% stört die Krystallisation in erheblichem Mafse und in Gegenwart von 30% Zink kommt ausschliefslich die Form des Zinkoxalats zur Geltung. Reines Cadmiumoxalat liefert bei dem Verdunsten seiner Lösung in Ammoniak Stäbchen und Tafeln, bei Gegenwart von Zinkoxalat Sphäroliten, die nichts Charakteristisches bieten. Durch Säuren (auch durch Essigsäure) wird die Abscheidung des Cadmiumoxalats verzögert; dieselbe Wirkung

haben lösliche Verbindungen von Aluminium, Chrom und Eisen. Dabei nimmt die Gröfse der Krystalle (bis 120 μ) und die Bildung von Durchkreuzungszwillingen zu. Durch Zusatz von Aluminiumsulfat und Essigsäure kann man das Cadmiumoxalat in Lösung halten, während sich Zinkoxalat ausscheidet. Das Cadmium wird dann später durch Kaliumoxalat gefällt. Die besten Resultate sind auf einem anderen Wege erhalten, durch Kombinieren der Reaktionen a) und b). Das Cadmium wird mit Natriumbikarbonat aus ammoniakalischer Lösung gefällt, die Flüssigkeit, welche den gröfsten Teil des Zinks enthält, wird abgezogen und dem Niederschlage ein Tröpfchen Wasser und ein Körnchen Oxalsäure zugesetzt. Nach einigen Sekunden entstehen dann charakteristische Krystalle von Cadmiumoxalat. Scheidung mittelst Natronlauge gab weniger gute Resultate; ebenso führte Scheidung mit Ammoniumkarbonat und Fällung durch metallisches Magnesium mit nachfolgender Scheidung durch Essigsäure nicht mit Sicherheit zum Ziel.

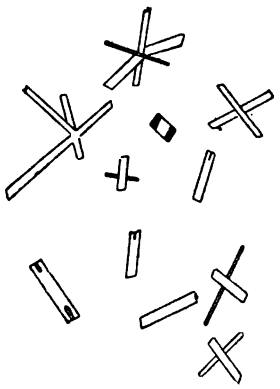

Fig. 21. Cadmiumoxalat. Vgr. 120.

c. Dicke rechtwinklige Prismen und Pyramiden. Ist viel Zink zugegen, so zeigen sich nur die verwickelten Gebilde des Zink-Merkurisulfocyanats (13, c). Ist Kobalt zugegen, so erhält man blafsblaue Mischkrystalle.

d. Gelbes Pulver oder gelbe kubische Kryställchen (3—4 μ), in keiner Weise von denen des Zinkferricyanids verschieden.

Über das Chromat ist zu bemerken, dafs Lösungen von Cadmium zu Kaliumbichromat ein ähnliches Verhalten zeigen, wie Lösungen von Zink und Strontium (20, b). Um gute Krystalle von Cadmiumchromat zu erhalten, mufs die Fällung, wie bei Zink, stark verzögert werden.

Der Fällung mittelst Zink ist Fällung mit metallischem Magnesium vorzuziehen. Aus mäfsig angesäuerten Lösungen fällt Magnesium das Cadmium und Zink schnell und vollständig. Aus dem grauen Metallschwamm wird durch warme Essigsäure Zink ausgezogen, jedoch bleibt die Scheidung unvollkommen.

15. Cerium.

a. Fällung als Natrium-Cerosulfat, $Na_2SO_4.Ce_2(SO_4)_3 + 2H_2O$). Grenze: 0,02 μg Cerium.

b. Fällung als Cerokarbonat, $Ce_2(CO_3)_3 + 3\,H_2O$. Grenze: 0,05 μg Cerium.

c. Fällung als Cerooxalat, $Ce_2(C_2O_4)_3 + 9\,H_2O$. Grenze: 0,04 μg Cerium.

d. Fällung als Kalium-Ceroferrocyanid, $KCeFe(CN)_6$. Grenze: 0,1 μg Cerium.

a. Diese Reaktion ist sehr empfindlich und von grofsem Wert für Trennungen, obwohl ihr Verlauf etwas träge ist. Mäfsiges Erwärmen wirkt beschleunigend. Der schwere weifse Niederschlag besteht aus kleinen linsenförmigen Krystallen (5 μ). Ein kleines Übermafs von Schwefelsäure begünstigt die Reaktion, gröfsere Mengen starker Säuren verzögern die Fällung und können ziemlich viel Cerium in Lösung halten. Ihr nachteiliger Einfluſs kann durch Zusatz von Magnesiumacetat aufgehoben werden. — Kaliumsulfat bewirkt in Lösungen von Ceroverbindungen die Abscheidung kleiner Scheiben (4—6 μ), Thallosulfat reagiert langsamer und bildet ein Doppelsalz, das in farblosen sechsseitigen Tafeln des rhombischen Systems (70—100 μ) krystallisiert. In diesen Doppelsalzen kann das Cerium durch Lanthan und Didym ersetzt werden, ohne wesentliche Veränderung ihrer Eigenschaften.

Fig. 22. Natrium-Cerosulfat. Vgr. 500.

b. Natriumkarbonat bringt in Lösungen von Ceroverbindungen einen weifsen flockigen Niederschlag hervor. Ein Übermafs des Fällungsmittels bewirkt nach einiger Zeit die Bildung krystallinischer stachliger Klümpchen (20—30 μ) und am Rande des Tropfens von lanzettförmigen Blättchen und langgestreckten Rauten (20—30 μ). Die letzteren kommen in Lösungen von Lanthan und Didym nicht vor, und ihr Auftreten in Lösungen von Cerium wird nicht durch Anwesenheit von Lanthan und Didym verhindert. Das Oxalat und die Doppelsulfate des Ceriums können eben so gut zu diesem Versuch benutzt werden wie das Nitrat, freilich verläuft derselbe alsdann weit langsamer.

c. Oxalsäure bewirkt in neutralen oder schwach sauren Lösungen von Ceroverbindungen einen pulverigen Niederschlag. Sehr bald ent-

stehen an Stelle desselben dünne Nadeln, stachelige Sphäroliten, kleine Kreuze und Quadrate (50—120 μ). In Lösungen, die viel freie Salpetersäure enthalten, entsteht kein pulveriger Niederschlag; es krystallisieren Prismen von 100—150 μ mit einer schiefen Endfläche (42°), auch Zwillinge, mit einem spitzen Winkel von 85°. Diese Krystalle zeigen Auslöschung parallel der Längsaxe und starke positive Doppelbrechung.

d. Kaliumferrocyanid fällt durchsichtige farblose Körner (4—6 μ), rund oder quadratisch, mit abgerundeten Ecken. Natrium-Cerosulfat wird von Kaliumferrocyanid langsam zu solchen Körnern umgewandelt.

Ceroformiat, von Haushofer in Vorschlag gebracht, löst sich in 400 Teilen kalten, und viel leichter in heifsem Wasser. Es krystallisiert in recht gut ausgebildeten Pentagondodekaedern (50—60 μ), die aus radial gestellten prismatischen Kryställchen zusammengesetzt sind. Sie zeigen ziemlich starke negative Doppelbrechung und gut begrenzte Polarisationskreuze. Ebensolche Krystalle erhält man aus Lösungen der Formiate von Lanthan und Didym. Diese Verbindungen sind durch die ungewöhnliche Form und die auffallenden optischen Eigenschaften ihrer Krystalle sehr geeignet für die Nachweisung der Ceritmetalle in einigermafsen konzentrierten Lösungen. Ihrer Anwendung für die Untersuchung sehr verdünnter Lösungen, in welchen die Ceritmetalle in untergeordneter Menge anwesend sind, steht leider ihre Neigung im Wege, übersättigte Lösungen zu bilden. Besser eignen sie sich zur Trennung der Ceritmetalle von Calcium und einigen anderen bivalenten Metallen.

Bei dunkler Rotglühhitze verglimmt Cerooxalat zu einem rostfarbenen Pulver von Cerioxyd, welches von verdünnter Salpetersäure nicht gelöst wird. Dieselbe Verbindung kann durch Schmelzen von Natrium-Cerosulfat mit Natriumkarbonat und sorgfältiges Auswaschen der Schmelze dargestellt werden. Durch Erhitzen mit Schwefelsäure wird Cerioxyd in Cerosulfat übergeführt. Diese Bemerkungen enthalten die Grundlage zu einer angenäherten Trennung des Ceriums von Lanthan und Didym. Die letzteren können durch verdünnte Salpetersäure ausgezogen werden, während rötliches Cerioxyd zurückbleibt.

16. Lanthan.

a. Fällung als Natrium-Lanthansulfat, $Na_2SO_4 . La_2(SO_4)_3 + 3H_2$. Grenze: 0,04 μg Lanthan.

b. Fällung als Lanthankarbonat, $La_2(CO_3)_3 + 3H_2O$. Grenze: 0,06 μg Lanthan.

c. Fällung als Lanthanoxalat, $La_2(C_2O_4)_3 + 9H_2O$. Grenze: 0,06 μg Lanthan.

d. Fällung als Kalium-Lanthanferrocyanid, $KLaFe(CN)_6 + 4H_2O$. Grenze: 0,1 μg Lanthan.

a. In verdünnten Lösungen entstehen nach Zusatz von Natriumsulfat am Rande des Probetropfens abgerundete Prismen von 10—12 μ. Bei mäfsigem Erwärmen wird der Tropfen milchig und läfst einen weifsen Niederschlag von sehr kleinen prismatischen Kryställchen fallen. Mit Thallosulfat erhält man weit gröfsere sechsseitige Tafeln, wie die unter 15, a beschriebenen.

b. Natriumkarbonat bringt einen etwas gelatinösen Niederschlag hervor, welcher mit einem ansehnlichen Übermafs des Fällungsmittels nach fünf Minuten Anfänge von Krystallisation zeigt. Nach einer halben Stunde ist er gänzlich zu stachligen Aggregaten (40—70 μ) von blassen Blättchen umgewandelt, die nur ausnahmsweise einzeln oder als Zwillinge vorkommen.

c. Oxalsäure fällt Körnchen (3 μ) von neutralem Oxalat, die bald Nadeln und spitzen Rauten (60 μ) von saurem Oxalat Platz machen. Aus heifsen, stark mit Salpetersäure angesäuerten Lösungen scheidet Oxalsäure gestreckte Sechsecke mit einem spitzen Winkel von 86° und gerader Auslöschung und Parallelogramme mit einem spitzen Winkel von 65° und schiefer Auslöschung (26°) ab, beiderlei Krystalle mit starker positiver Doppelbrechung.

d. Mit einem kleinen Zusatz von Kaliumferrocyanid entstehen in Lösungen von Lanthansalzen kleine Rauten (50 μ), mit reichlichem Zusatz des Reagens erhält man farblose isotrope Hexagone (30—40 μ), eines Doppelsalzes. Die erwähnten Rauten ändern sich zu tonnenförmigen Säulchen um.

17. Didym.

a. Fällung als Natrium-Didymosulfat, $Na_2SO_4 . Di_2(SO_4)_3 + 2H_2O$. Grenze: 0,07 μg Didym.

b. Fällung als Didymokarbonat, $Di_2(CO_3)_3 + 3H_2O$. Grenze: 0,1 μg Didym.

c. Fällung als Didymooxalat, $Di_2(C_2O_4)_3 + 9H_2O$. Grenze: 0,1 μg Didym.

d. Fällung als Kaliumdidymoferrocyanid, $KDiFe(CN)_6 + 4H_2O$. Grenze: 0,15 μg Didym.

a. Die Fällung geht langsamer vor sich, als in Lösungen von Lanthansulfat und wird auch nicht in so auffallender Weise durch Erwärmen beschleunigt.

b. Die Angabe in Würtz' Dictionn. de Chim., Art. „Didyme", dafs Didymokarbonat nicht zum Krystallisieren gebracht werden könne, ist nicht ganz richtig. Allerdings verläuft viel mehr Zeit als bei Lanthankarbonat, etwa eine halbe Stunde, bis sich Anfänge von Krystallbildung zeigen. Nach zwei Stunden findet man krystallinische Sphäroliten (20—40 μ), aber keine Nadeln oder gut begrenzte Täfelchen.

c. Der Niederschlag, welchen Oxalsäure hervorbringt, hat Ähnlichkeit mit Cerooxalat. Er ist weniger dicht und ändert sich schneller zu Kreuzen und Stachelkugeln um. Durch Fällung heifser Lösungen von Didymosalzen in verdünnter Salpetersäure erhält man gestreckte sechseckige Tafeln, Spitzenwinkel 92°, Auslöschungswinkel = 0; gestreckte Sechsecke, dick, von quadratischem Querschnitt, Spitzenwinkel = 120°, Auslöschungswinkel = 25°; Parallelogramme mit spitzem Winkel = 60°, Auslöschungswinkel = 25°. Doppelbrechung stark, positiv.

d. Ein kleiner Zusatz von Kaliumferrocyanid bringt ähnliche Körner (6—8 μ) hervor, wie in Lösungen von Ceroverbindungen (15, d). Mit einem Übermafs des Fällungsmittels entstehen nach einer Minute gröfsere hexagonale Tafeln, oft mit einwärts gebogenen Kanten. Sie können zu zierlich gefiederten sechsstrahligen Sternen auswachsen. Besonders zahlreich und in Seitenansicht auffallend sind knopfförmige und dosenförmige Gebilde, die bis 60 μ anwachsen können. Dazwischen kommen kurze Säulchen mit sehr stumpfer Pyramide vor, in der Richtung der Hauptaxe isotrop, in der Richtung der Nebenaxen lebhaft polarisierend, auch lebhaft polarisierende knieförmige Zwillinge nach P und kreuzförmige Vierlinge. Kryställchen von mehr als 20 μ zeigen eine charkteristische, ins Rauchgraue ziehende Amethystfärbung. Auf das Doppelsalz von Natriumsulfat und Didymosulfat angewendet, verläuft diese Reaktion recht langsam, liefert aber unter diesen Umständen sehr gute Krystalle.

Fig. 28. Kalium-Didymoferrocyanid. Vgr. 120.

Wenn etwa 0,1 gr der genannten Nitrate zur Verfügung stehen, ist eine angenäherte Scheidung von Lanthan und Didym zu versuchen. Die Nitrate werden vorsichtig geschmolzen und etwa zwei Minuten lang auf Bleischmelzhitze gehalten. Wasser zieht alsdann Lanthannitrat aus und läfst grauliches basisches Didymnitrat zurück. Bei ausreichendem Material ist die Scheidung zu wiederholen.

18. Yttrium (und Erbium).

a. Fällung als Yttriumoxalat, $Y_2(C_2O_4)_3 + 9\,H_2O$. Grenze: 5 μg Yttrium.

b. Krystallisation des Oxalats aus ammoniakalischer Lösung. Grenze: 0,03 μg Yttrium.

a. Oxalsäure bewirkt in neutralen Lösungen von Yttriumsalzen auch bei weitgehender Verdünnung einen schweren weifsen Niederschlag, welcher aus sehr kleinen Stäbchen besteht. Durch starken Zusatz von Salzsäure kann man rechtwinklige Kreuze von 25 μ erhalten, unter Verminderung der Empfindlichkeit. Die Grenze liegt alsdann bei 5 μg Yttrium. Um gröfsere Krystalle zu erhalten, setze man Oxalsäure zu heifsen Lösungen von Yttriumsalzen in verdünnter Salpetersäure. Es fallen zuerst Stäbchen, später quadratische Täfelchen (15—70 μ), deren Zahl und Gröfse während des Verdunstens auf Kosten der Stäbchen zunimmt, besonders auffallend in Lösungen von Erbiumsalzen, wo die Täfelchen zu Anfang sehr unansehnlich sind. Bisweilen zeigen sie achtseitigen Umrifs (Kombination mit ∞ P ∞). Auslöschung parallel den Kanten der quadratischen Täfelchen, Doppelbrechung schwach, positiv.

b. Yttriumoxalat löst sich schwierig in Ammoniumkarbonat, leichter, wenn auch Ammoniak zugefügt wird, und krystallisiert bei dem Verdunsten des Lösungsmittels. Man erreicht denselben Zweck durch Zusatz von Ammoniumkarbonat und Ammoniak zu einer Lösung von Yttrium und Erbium bis zur Wiederauflösung der anfangs niederfallenden Karbonate und schliefsliches Zufügen eines Körnchens Oxalsäure. Durch wiederholtes gelindes Erwärmen, nötigenfalls mit Zusatz von Wasser und Ammoniumkarbonat kann man die Krystallisation beschleunigen und gröfsere Krystalle erzielen. Die gröfsten Krystalle (70 μ) entstehen durch freiwillige Verdunstung verdünnter Lösungen. Es sind tetragonale Pyramiden, oft mit 0P, auch mit ∞ P ∞. Auf 0P stehend erscheinen sie quadratisch, isotrop, auf ∞ P ∞ liegende

Krystalle erscheinen rhombisch, mit einem spitzen Winkel von 58°. Daneben zeigen sich Krystalle mit schief rautenförmigem Umrifs, scheinbar monoklin; spitzer Winkel = 51°, es sind solche, die auf einer Pyramidenfläche liegen. Auslöschungswinkel = 0, Doppelbrechung schwach, positiv. Diese Reaktion ist empfindlich und durch die Krystallisation aus ammoniakalischer Lösung sehr charakteristisch für Yttrium und Erbium. Eine Reaktion zur Unterscheidung des Yttriums von Erbium ist bis jetzt nicht gefunden.

19. Barium.

a. Fällung als Bariumsulfat, $BaSO_4$. Grenze: 0,046 μg Barium.

b. Fällung als Bariumfluosilikat, $BaSiFl_6$. Grenze: 0,09 μg Barium.

c. Fällung als Bariumchromat, $BaCrO_4$. Grenze: 0,08 μg Barium.

d. Fällung als Barium-Antimonyltartrat, $Ba(SbOC_4H_4O_6)_2$. Grenze: 0,45 μg Barium.

Aufserdem sind in Vorschlag gebracht: Fällung mit Ferrocyankalium, mit Oxalsäure, mit Weinsäure, mit Ammoniumkarbonat.

a. Bariumsulfat löst sich in heifser konzentrierter Schwefelsäure und krystallisiert unter dem Erkalten in rechteckigen Täfelchen (5—12 μ) und X-förmigen Krystallskeletten des rhombischen Systems.

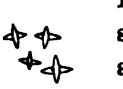

Fig. 24. Bariumsulfat, aus kons. Schwefelsäure krystallisiert. Vgr. 300.

Ist die Anwesenheit von Calcium zu vermuten, so beseitigt man dasselbe vorher durch Auskochen des amorphen Sulfats mit Wasser; ebenso kann Strontiumsulfat grofsenteils durch wiederholtes Auskochen mit Salzsäure von 1,12 sp. Gewicht entfernt werden. Man trocknet hiernach und erwärmt mit konzentrierter Schwefelsäure bis zu starkem Dampfen, am besten auf einem nicht zu kleinen Deckglase. Sollte die Krystallisation auch nach Anhauchen des erkalteten Präparats nicht eintreten, so mufs die Schwefelsäure bis auf einen kleinen Rest verdampft, und dieser durch Abkühlen und nötigenfalls Anhauchen nochmals geprüft werden. Ist viel Strontiumsulfat (50 %) zugegen, so ist dieses bestimmend für die Form der Mischkrystalle, welche sich aus der Lösung in konzentrierter Schwefelsäure abscheiden. Aus Lösungen, welche neben Bariumchlorid viel Ferrichlorid enthalten, fällt Schwefelsäure gelbliche, eisenhaltige Krystalle. Die Fällung kann durch Ferrichlorid und Salzsäure stark verzögert werden sodafs sie bisweilen nach zwei Stunden noch nicht be-

endigt ist; dabei können die gelblich gefärbten Krystalle des eisenhaltigen Bariumsulfats eine Gröfse von 50 μ erreichen. Chromichlorid und Aluminiumchlorid haben ähnlichen Einfluſs auf diese Reaktion.

b. Statt der von Bořicky gewählten Kieselfluorwasserstoffsäure kann Ammoniumfluosilikat als Reagens benutzt werden. Es ist leicht durch fraktionierte Sublimation zu reinigen und greift in trockenem Zustande Glas nicht an. Aus schwach sauren Lösungen fällt es das Barium schnell und vollständig. Die Krystalle des Bariumfluosilikats sind gut ausgebildete Stäbchen (40 — 70 μ), zum Teil mit einer schiefen Endfläche, zum Teil mit einem Doma von 45°. Nach Streng[1]) sind sie von einem Rhomboëder abzuleiten. Sie zeigen gerade Auslöschung und schwache positive Doppelbrechung. Salzsäure und Salpetersäure können die Abscheidung von Bariumfluosilikat verhindern; Essigsäure ist ohne schädlichen Einfluſs. Aus konzentrierten Lösungen erhält man bei gewöhnlicher Temperatur Blättchen von der Form der Weidenblätter, zu Kreuzen und Stachelkugeln verwachsen. Man setze dann sogleich einen Tropfen Wasser zu und erwärme bis zu beginnendem Sieden. Schnelles Erwärmen befördert die Ausscheidung und Entwickelung der Krystalle. Sie haben alsdann in Form und Anordnung (am Rande des Tropfens) einige Ähnlichkeit mit Gipskrystallen. — Strontium und Calcium werden durch Ammoniumfluosilikat nicht gefällt.

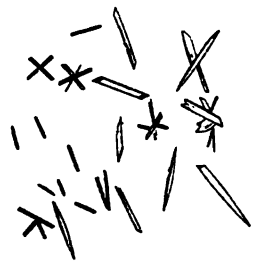

Fig. 25. Bariumfluosilikat. Vgr. 60.

c. Haushofer giebt neutrales Kaliumchromat als Reagens auf Barium an. Abgesehen von der Schwierigkeit, mit diesem Reagens gute Krystalle zu erzielen, ist die Reaktion bei Anwendung desselben nicht charakteristisch, weil zugleich mit dem Barium auch Strontium gefällt wird. Man nehme Kaliumbichromat und versetze saure Bariumlösungen mit Natriumacetat, solche über deren Gehalt an freier Säure man im Ungewissen ist, mit Acetat und nicht zu wenig Essigsäure. Unter diesen Umständen wird Bariumchromat in Gestalt kleiner Quadrate und Rechtecke (8—20 μ) von hellgelber Farbe abgeschieden. Die Fällung ist nach einer halben Stunde noch nicht beendigt. Sie kann durch gelindes Erwärmen beschleunigt werden,

1) Streng, Anl. z. Best. d. Min. S. 77.

ohne daſs Strontium gefällt wird, wenn Essigsäure in genügender Menge zugesetzt wurde. Soll auch das Strontiumchromat durch Erhitzen gefällt werden, so muſs Natriumacetat in groſsem Übermaſs zugesetzt und die Temperatur auf Siedehitze gebracht werden. Calcium wird auch durch neutrales Kaliumchromat nicht gefällt.

d. Wird Kalium-Antimonyltartrat (Brechweinstein) zu heiſsen neutralen Lösungen von Bariumsalzen gefügt, so erfolgt während des Erkaltens Ausscheidung von dünnen Rauten und sechsseitigen Blättchen der Verbindung $Ba(SbOC_4H_4O_6)_2+2H_2O$. Spitzer Winkel der Rauten $= 52^0$, der Sechsecke 104^0; Auslöschung in der Richtung der langen Diagonale, Doppelbrechung schwach, negativ. Die Lösungen müssen für diese Reaktion neutral oder mit Essigsäure schwach angesäuert sein, ferner frei von Strontium, da dieses in derselben Weise wie Barium gefällt wird, endlich auch möglichst frei von Calcium, Magnesium und Alkalisalzen, weil man durch die Löslichkeit (1 : 243) des Reaktionsproduktes und seine Neigung übersättigte Lösungen zu bilden, genötigt ist, bei geringem Bariumgehalt der Lösung bis nahe zur Trocknis zu verdampfen.

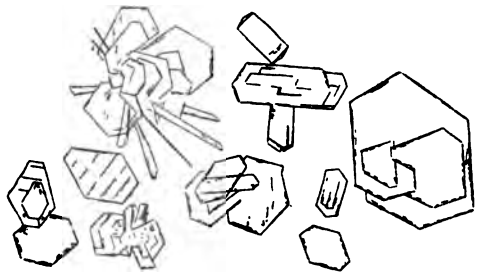

Fig. 26. Barium-Antimonyltartrat. Vgr. 90.

Die Reaktionen mit Kaliumferrocyanid und mit Weinsäure können nicht als charakteristisch und auch nicht als besonders empfindlich gelten. Ist Ammoniumchlorid zugegen, so wird durch Kaliumferrocyanid auch das Calcium gefällt, und zwar aus sehr verdünnten Lösungen, während die Bariumverbindung im Verhältnis 1 : 38 löslich ist. Weinsäure schlägt aus gemischten Lösungen das Barium mit dem Strontium nieder, und zwar in solcher Weise, daſs die Krystallisation beider Tartrate gestört erscheint.

Oxalsäure kann, nach vorhergegangenem Zusatz von Salpetersäure zu annähernder Scheidung des Bariums von Strontium und Calcium benutzt werden. Sie fällt zuerst das Calcium, danach das Strontium; Bariumoxalat scheidet sich erst nach weit getriebenem Eindampfen oder nach Zusatz eines Acetats ab, in Gestalt langgestreckter Rauten und Stäbchen von 20—30 μ. Borsäure verzögert

die Fällung durch Oxalsäure und läfst gekrümmte und geknickte Fäden entstehen; Aluminiumchlorid und Ferrichlorid verzögern ebenfalls und veranlassen die Entstehung von grofsen Büscheln (300 μ) gewellter und gekräuselter Haare. Diese Erscheinung ist sehr auffallend, vor allem mit Ferrichlorid (43, c), sie wird durch Anwesenheit von Strontium und Calcium kaum beeinflufst.

Ammoniumkarbonat fällt aus Lösungen, die nur Barium enthalten, recht charakteristische Sternchen (40 μ); in Gegenwart von Strontium, Calcium und Magnesium verliert das Reagens seine Brauchbarkeit, es fällt alsdann nichtssagende Kügelchen (20 μ).

Krystalle von Bariumnitrat kommen öfter bei mikrochemischen Untersuchungen zum Vorschein. Es sind scharf begrenzte klare und farblose Oktaëder, die wohl mit Krystallen von Caesiumalaun verwechselt werden könnten. Sie sind schwer löslich in Salpetersäure, leicht löslich in Wasser.

20. Strontium.

a. Fällung als Strontiumsulfat, $SrSO_4$. Grenze: 0,2 μg Strontium.

b. Fällung als Strontiumchromat, $SrCrO_4$. Grenze: 0,8 μg Strontium.

c. Fällung als Strontiumtartrat, $SrC_4H_4O_6 + 4H_2O$. Grenze: 0,4 μg Strontium.

d. Fällung als Strontiumkarbonat, $SrCO_3$. Grenze: 0,4 μg Strontium.

Ferner sind vorgeschlagen: Fällung mit Brechweinstein und mit Oxalsäure.

a. Aus einer Lösung in heifser konzentrierter Schwefelsäure krystallisiert Strontiumsulfat in Rauten und kreuzförmigen Krystallanfängen, die viermal so grofs sind als die entsprechenden Krystallgebilde des Bariumsulfats. Diese Reaktion ist für Strontium von gröfserem Wert als für Barium, weil aus einem Gemenge gleicher Gewichtsteile von beiden Sulfaten ausschliefslich Krystalle von der Form des Strontiumsulfats erhalten werden. Calciumsulfat kommt viel später und in ganz abweichender Form zur Krystallisation. In salzsauren Lösungen hat Ferrichlorid ähnliche Wirkung auf die Fällung mit Schwefelsäure wie bei Barium (19, a). Reine Salzsäure

Fig. 27. Strontiumsulfat. Vgr. 200.

ist fast ohne Wirkung auf Bariumsulfat, von Strontiumsulfat löst sie in der Wärme erhebliche Mengen. Die Lösung ist von Zersetzung begleitet; hat man konzentrierte Salzsäure angewendet, so kann bei dem Erkalten die Krystallisation des Strontiumsulfats ausbleiben, wird dann eine Spur Schwefelsäure zugefügt (am besten mit konzentrierter Salzsäure verdünnt), so erfolgt Trübung; bringt man diese durch abermaliges Erwärmen zum Verschwinden, so scheiden sich unter dem Erkalten Krystalle aus, welche getreu die verschiedenen Abänderungen von Cölestinkrystallen wiedergeben. Dies Verfahren ist sehr geeignet, Strontium neben Barium aufzusuchen und nachzuweisen. Nach wiederholtem Ausziehen mit heifser Salzsäure bleibt ein Rückstand, welcher neben Bariumsulfat nur noch wenig Strontiumsulfat enthält (vgl. 83 in T. II.)

b. In Lösungen von Strontiumsalzen bringt Kaliumchromat nach einiger Zeit einen gelben krystallinischen Niederschlag hervor. Der Niederschlag entsteht auch mit Kaliumbichromat, wenn Natriumacetat in genügender Menge zugegen ist. Freie Essigsäure kann die Fällung um mehrere Stunden verzögern, aber nicht auf die Dauer verhindern. Bei langsamer Abscheidung entstehen dicke Prismen und Hanteln (20 μ lang, 8—12 μ dick), bei schneller Abscheidung lichtgelbe, stark brechende Kugeln (20—30 μ), die unter günstigen Verhältnissen zu facettierten Sphäroiden von 100 μ auswachsen. In sauren Lösungen kann die Fällung durch Erwärmen in hohem Grade beschleunigt werden; sie beginnt alsdann nach einer Minute. Am schnellsten erhält man die charakteristischen Kugeln des Strontiumchromats durch lokale Übersättigung. Nachdem der gröfste Teil des Bariumchromats sich aus der sauren Lösung abgeschieden hat (19,c), wird eine klare Stelle des Tropfens mit einem in Ammoniakflüssigkeit getauchten Platindraht berührt. Ein geringfügiger amorpher Niederschlag löst sich nach kurzer Zeit, und in seiner Nähe bilden sich alsbald die gelben Kugeln, welche, in Abwesenheit von Zink mit Bestimmtheit auf Strontium weisen.

c. Brechweinstein reagiert auf Strontium in derselben Weise, wie auf Barium, nur ist die Reaktion etwas weniger empfindlich.

Mit neutralen Alkalitartraten (Seignettesalz) erhält man eine Reaktion von gröfserer Empfindlichkeit, welche durch freie Essigsäure wenig beeinträchtigt wird. Ist Barium zugegen, so entsteht statt der schönen rhombischen Krystalle des Strontiumtartrats ein unansehn-

licher pulveriger Niederschlag. Man kann sich in diesem Fall durch vorhergehende Fällung des Bariums als Fluosilikat (19, b) helfen. Eine andere Schwierigkeit erwächst aus der Isomorphie der Tartrate von Strontium und Calcium. Es entstehen zahlreiche Mischkrystalle, die bei weiterer Prüfung mit Schwefelsäure schlechte Resultate geben. Durch Magnesiumacetat läfst sich die Krystallisation des Calciumtartrats (21, b) verzögern und abändern, während die Krystallisation des Strontiumtartrats nicht beeinflufst wird. Borsäure und lösliche Verbindungen von Aluminium, Chrom und Eisen machen die Reaktion unbrauchbar.

d. Natriumbikarbonat fällt aus Lösungen von Strontiumsalzen radial faserige und zugleich konzentrisch schalige Kugeln (25 μ). Sie zeigen scharfe Polarisationskreuze und besitzen so starke Doppelbrechung, dafs in gröfseren Kugeln zwischen gekreuzten Nicols auch farbige Ringe bis zur dritten Ordnung sichtbar werden. Aus heifsen Lösungen fallen kurze Nadeln (8—12 μ). Mit Ammoniumkarbonat hat Haushofer auch Garben und fächerförmige Aggregate erhalten. Werden Lösungen, welche neben Strontium auch Barium, Calcium oder Magnesium enthalten, mit Natriumbikarbonat gefällt, so herrscht die Form des Strontiumkarbonats meistens vor, doch ist von Anwendung des Natriumbikarbonats bei der Untersuchung gemischter Lösungen, die wenig Strontium enthalten, abzuraten.

e. Oxalsäure bringt auch in Lösungen von Strontiumnitrat die ziemlich viel freie Salpetersäure enthalten, einen krystallinischen Niederschlag hervor. Die klaren farblosen und scharf ausgebildeten Krystalle haben gewöhnlich das Aussehen von Oktaëdern (20—40 μ); ist viel freie Salpetersäure zugegen, ebenso in Gegenwart von Ferri-, Chromi- oder Aluminiumsalzen, entstehen prismatische tetragonale Krystalle der Kombination ∞ P. P. — Calciumoxalat liefert unter denselben Umständen weit kleinere Krystalle (12—20 μ) von oktaëdrischem Habitus. — Eigentümliche Veränderungen werden durch Stannichlorid zuwege gebracht, zumal wenn aufserdem freie Salzsäure zugegen ist. Aus gemengten Lösungen fällt Oxalsäure unter diesen Umständen zuerst Strontiumoxalat, in grofsen Krystallen (60—100 μ) von oktaëdrischem Habitus, welche schwache Doppelbrechung zeigen und ein wenig Zinn enthalten. Wahrscheinlich

Fig. 28. Strontiumoxalat. Vgr. 180.

ein Oxalostannat, entsprechend den von Pêchard in Cpt. Rend. CXVI beschriebenen Oxalotitanaten. Ist viel freie Säure und Stannichlorid zugegen, so werden die Krystalle angefressen und verschwinden nach einiger Zeit. Bei Anwesenheit gröfserer Mengen von Barium sind die Krystalle mit kurzen Stacheln besetzt. Das Bariumoxalat kommt nach dem Strontiumoxalat zum Vorschein, in Gestalt von Kreuzen und sechsstrahligen Sternen (40—120 μ). Zuletzt erscheinen kleine Quadrate und rundliche Körner (10—25 μ) von Calciumoxalat. Man kann diese Krystallbildungen beliebig nach einander hervorrufen, durch Zufügen kleiner Quantitäten von Magnesiumkarbonat. Die Grenzwerte sind: für Sr. 0,8 μg; für Ba 0,5 μg; für Ca 0,05 μg.

21. Calcium.

a. Fällung als Sulfat, $CaSO_4 + 2\,H_2O$. Grenze: 0,04 μg Calcium.

b. Fällung als Tartrat, $CaC_4H_4O_6 + 4\,H_2O$. Grenze: 0,03 μg Calcium.

c. Fällung als Kalium-Calciumferrocyanid $K_2CaFe(CN)_6 + 3\,H_2O$. Grenze: 0,015 μg Calcium.

d. Fällung als Oxalat, $CaC_2O_4 + H_2O$. Grenze: 0,06 μg Calcium.

Von Bořicky ist das Calciumfluosilikat, von Haushofer das Calciumkarbonat in Vorschlag gebracht worden.

a. Die Fällung des Calciums mittelst Schwefelsäure oder mit Natriumsulfat ist für die Untersuchung von Mineralien und Gesteinen allgemein gebräuchlich geworden. Sie läfst in der That an Empfindlichkeit, Deutlichkeit und Zuverlässigkeit wenig zu wünschen übrig. Aus Lösungen in heifser konzentrierter Schwefelsäure krystallisiert bei dem Erkalten wasserfreies Calciumsulfat in kurzen rhombischen Prismen. Sie kommen bisweilen nebenher bei der Prüfung auf Barium und Strontium zum Vorschein. Zusatz von löslichen Sulfaten oder von kleinen Quantitäten von Schwefelsäure zu Lösungen von Calciumsalzen führt stets die Krystallisation von wasserhaltigem

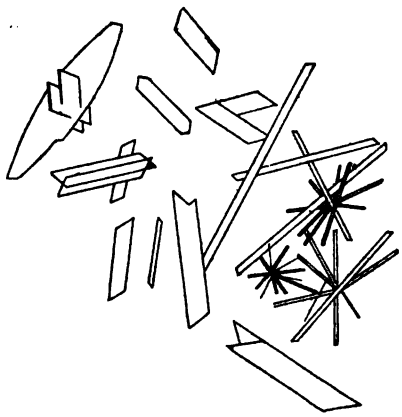

Fig. 29. Calciumsulfat. Vgr. 200.

Calciumsulfat, $CaSO_4 + 2\,H_2O$, herbei. Aus neutralen und aus schwach angesäuerten Lösungen krystallisiert es in dünnen monoklinen Prismen (15—90 μ), deren schiefe Endflächen (65°36[1]) durch eine Hemipyramide gebildet werden. Einzelne Krystalle zeigen einen spitzen Winkel von 53°, der Begrenzung durch die zweite Hemipyramide (52° 29′) entsprechend. Zwillinge mit einspringendem Winkel der Hemipyramide von 130°, mit den Schwalbenschwanzzwillingen von Gips übereinstimmend, sind so häufig, daſs sie als charakteristisch für Calciumsulfat gelten können; minder häufig sind x-förmige Zwillinge, durch Verwachsung zweier Krystalle nach dem Klinopinakoïd entstanden, mit eingeschaltetem Gipsblättchen dreifarbig.[1]) Einfache Krystalle zeigen in der Richtung der längsten Diagonale schwache negative Doppelbrechung; der Auslöschungswinkel (mit ∞ P) beträgt 53°, er kann durch veränderte Lage der Krystalle bis 43° herabgedrückt werden. — Starke Säuren vermindern die Empfindlichkeit der Reaktion und veranlassen die Bildung von Büscheln und Fächern dünner spitzer Nadeln. Zusatz von Natrium- oder Ammoniumacetat stellt die normale Krystallbildung her. Die Chloride der trivalenten Metalle wirken stark verzögernd und lassen verkrüppelte Krystalle entstehen, kleine Rechtecke und rundliche Körner (10—15 μ), die kaum von Strontiumsulfat zu unterscheiden sind. In diesem Fall kann durch Aufkochen der stark verdünnten Lösung mit einem kleinen Zusatz von Ammoniumacetat und nachheriges Konzentrieren Abhilfe geschafft werden. Überhaupt gelingt die Abscheidung von Calciumsulfat am besten, wenn die Lösungen so verdünnt sind, daſs sie einiges Erhitzen und Konzentrieren gestatten; die Krystallbildung geht dann in recht charakteristischer Weise vom Rande der Probetropfen aus. Groſse Mengen von Alkalisalzen sind bei diesem Verfahren hinderlich; man darf aus diesem Grunde die Prüfung auf Calcium nicht zu lange hinausschieben. Im Notfall versuche man, das Konzentrieren von stark verdünnten und

1) Bei der optischen Untersuchung sehr dünner Gipskrystalle ist Einschaltung eines Gipsblättchens, welches zwischen gekreuzten Nicols Weiss I. Ordn. zeigt, sehr nützlich. Man legt es auf das Okular und hat dann bei parallelen Nicols ein rotviolettes Feld, in welchem sehr schwach polarisierende Krystalle blaue Additions- und gelbe Subtraktionsfarbe zeigen. Die Zwischenstellung, in welcher der Krystall und das Feld gleiche Farbe haben, entspricht der Auslöschungsrichtung. Mit Rot erst. Ordn. und gekreuzten Nicols hat man für Addition Blau bis Grün, für Subtraktion Gelb bis Weiſs, mit weniger Empfindlichkeit.

verunreinigten Lösungen zu umgehen, indem man die Probe mit einer Schale oder einer kleinen Glasglocke bedeckt, die mit starkem Alkohol befeuchtet ist. — Borsäure beeinträchtigt die Krystallisation von Calciumsulfat in derselben Weise wie Aluminiumchlorid; in diesem Fall bleibt nur Fällung als Oxalat oder als Karbonat übrig.

b. Starke Säuren müssen durch Zusatz von Natrium- oder Ammoniumacetat unschädlich gemacht, neutrale Lösungen müssen mit wenig Essigsäure angesäuert werden. Natriumtartrat reagiert langsamer auf Calcium als Schwefelsäure, infolge hiervon können konzentrierte Lösungen sehr gut ausgebildete Krystalle von Calciumtartrat liefern. Bei stark verdünnten Lösungen mufs man einige Zeit warten bis sich Krystalle zeigen; die Krystallbildung kann alsdann durch Erwärmen und Zusatz von ein wenig Alkohol zu der warmen Probe beschleunigt werden. Gewöhnlich erscheinen die Krystalle in der Nähe des Reagens und wachsen langsam zu beträchtlicher Gröfse (80 μ), mit besonders scharfen Kanten und Ecken. Es sind rhombische Prismen mit Sphenoïden, bei schneller Krystallisation gestreckte Sechsecke (115°), auch Dreiecke und Trapeze (57° 30′), in der Richtung der gröfsten Länge optisch positiv. Ausnahmsweise kann durch Verkürzung des Prismas Ähnlichkeit mit dem Oktaëder entstehen. Durch verdünnte Schwefelsäure werden die Krystalle des Calciumtartrats schnell gelöst, unter Bildung von weit kleineren Gipskrystallen. Umgekehrt lösen sich Gipskrystalle allmählich in einer Lösung von Alkalitartrat, zumal wenn ein wenig freie Essigsäure zugegen ist, und es scheiden sich dicke Prismen von Calciumtartrat ab, so dafs jede der beiden Reaktionen zur Kontrolle der anderen dienen kann. — Leider wird der Wert dieser schönen Reaktion durch mehrere ungünstige Umstände herabgesetzt. Zuerst kommt die Isomorphie der Tartrate von Strontium und Calcium in Betracht. Die Bildung von Mischkrystallen kann durch Zusatz von Magnesiumacetat erschwert werden, welches die Krystallisation des Calciumtartrats verzögert und die Krystalle desselben dünner, mehr stabförmig macht. Sodann der nachteilige Einflufs von Bariumsalzen, von Borsäure und von Chloriden der trivalenten Metalle. Ist Barium

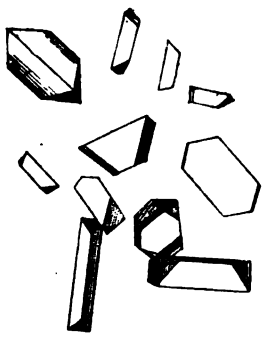

Fig. 30. Calciumtartrat. Vgr. 120.

zugegen, so entsteht ein pulveriger Niederschlag anstatt gut ausgebildeter Krystalle. Borsäure hat ähnliche Wirkung: es tritt eine feinkörnige Trübung auf, als ob eine saure Lösung von Ammoniummolybdat abgedampft würde. Ganz ähnlicher Art ist die Wirkung löslicher Aluminium- und Ferriverbindungen.

c. Ein geringer Zusatz von Kaliumferrocyanid bringt in Lösungen von Calciumsalzen keine sichtbare Wirkung hervor. Durch ein Übermafs des Reagens werden kleine quadratische Täfelchen (20—25 μ) eines Doppelsalzes gefällt. Bei gleichzeitiger Anwendung von Ammoniumchlorid erfolgt diese Reaktion noch in aufserordentlich verdünnten Lösungen. In Lösungen von Strontiumsalzen erfolgt keine Fällung, in Lösungen von Bariumsalzen bewirkt Kaliumferrocyanid, im Übermafs zugesetzt, die Bildung von blafsgelben Rhomboëdern, jedoch nur dann, wenn die Lösungen ziemlich konzentriert sind ($BaCl_2$ 1 : 38).

d. Calciumoxalat fällt bei Zusatz von Oxalsäure zu neutralen oder mit Essigsäure angesäuerten Lösungen in krystallinischen Körnchen von 4—6 μ nieder. Aus Lösungen, die freie Salpetersäure enthalten, können bei genügender Verdünnung Krystalle von 12—20 μ gefällt werden, die als quadratische Pyramiden oder als kurze Rauten erscheinen, erstere isotrop, letztere ziemlich stark doppelbrechend. Borsäure und die Chloride von Aluminium und Eisen sind ohne Einfluſs auf diese Reaktion.

e. Natriumkarbonat fällt aus Lösungen von Calciumsalzen einen körnigen Niederschlag, der nach einigen Minuten krystallinisch wird. Mit Natriumbikarbonat und mit Ammoniumkarbonat entsteht in verdünnten Lösungen kein amorpher Niederschlag, die Lösungen können mehrere Minuten lang klar bleiben und lassen bei gelindem Erwärmen kleine Rhomboëder (6—10 μ) fallen, die bis 25 μ wachsen können. Auch die kleinsten Kryställchen sind vollkommen ausgebildet. Aluminium, Chrom, Eisen und Borsäure sind ohne Einfluſs auf diese Reaktion, dagegen wird sie durch Magnesium, Strontium und Barium unbrauchbar gemacht. Durch Siedhitze und durch ein groſses Übermafs von Natriumkarbonat wird diese Reaktion in eigentümlicher Weise abgeändert. Bringt man in die siedende Lösung eines Calciumsalzes Ammoniak und Ammoniumkarbonat, so fallen statt der Rhomboëder

Fig. 31.
Gaylüssit.
Vgr. 180.

von Kalkspat Stäbchen von Aragonit, oft an den Enden gegabelt. Hatte man bei gewöhnlicher Temperatur ein grofses Übermafs von Natriumkarbonat zugesetzt, so erfolgt Fällung von amorphem Karbonat. Nach etwa zwei Minuten bemerkt man eine Klärung in der trüben Masse und ein wenig später kurze dicke Prismen mit schiefen Endflächen (20—60 μ), die auf den ersten Blick mit Gipskrystallen verwechselt werden könnten. Spitzer Winkel der verschobenen Rauten $= 48^0$, Auslöschungswinkel 8^0, Doppelbrechung schwach, positiv. Nach Bourgeois kommen diese Krystalle in Form und Zusammensetzung mit Gaylüssit ($Na_2Ca(CO_3)_2 + 5\,H_2O$) überein. Auch diese Reaktion wird durch Strontium und Barium gestört.

Calciumfluosilikat von Bořicky in Vorschlag gebracht, gehört zu den leicht löslichen Salzen, überdies giebt es meistens unscharfe, wenig charakteristische Krystalle.

Das Phosphat $CaHPO_4 + 3\,H_2O$ scheidet sich in Gestalt farbloser spitziger Rhomboide aus, wenn Lösungen von Calciumsalzen, die mit Essigsäure stark angesäuert sind, mit Ammoniumphosphat versetzt werden. Krystalle derselben Art können entstehen, wenn amorphes Calciumphosphat lange Zeit mit verdünnter Essigsäure in Berührung bleibt.

22. Blei.

a. Fällung als Chlorid, $PbCl_2$. Grenze: 0,3 μg Blei.

b. Fällung als Jodid, PbJ_2. Grenze: 0,2 μg Blei.

c. Fällung als Sulfat, $PbSO_4$. Grenze: 0,04 μg Blei.

d. Fällung als Karbonat, $PbCO_3$. Grenze: 0,06 μg Blei.

e. Fällung als Tripelnitrat, $Cs_2PbCu(NO_2)_6$. Grenze: 0,03 μg Blei.

Von Haushofer sind noch vorgeschlagen: Fällung als Oxalat und als Chromat.

a. Das Chlorid kommt oft beiläufig während der Ausführung mikrochemischer Untersuchungen zum Vorschein. In Wasser löst es sich im Verhältnis 1 : 135, durch Salpetersäure wird die Löslichkeit vergröfsert. Man hat hierauf Bedacht zu nehmen, wenn die Fällung mit Salzsäure bewerkstelligt wird. Es ist alsdann ratsam, abzudampfen und aus heifsem Wasser umzukrystallisieren. Aus einer Lösung in Wasser erhält man gewöhnlich dünne Prismen des rhombischen Systems (100—150 μ), zu Bündeln und Gittern verwachsen, aus Lösungen in Salzsäure dünne, stark polarisierende Rauten (30—50 μ)

mit einem spitzen Winkel von 59°. Auslöschungswinkel der Prismen = 0, Doppelbrechung positiv. Sind andere Chloride zugegen, so können Doppelsalze von abweichender Form entstehen; mit Kaliumchlorid Bündel von fadenförmigen Krystallen, mit Ammoniumchlorid ein leichtlösliches Doppelsalz, mit den Chloriden von Zinn, Antimon und Wismut unlösliche amorphe Verbindungen, aus denen verdünnte Salzsäure nur einen Teil des Bleies auszieht.

Fig. 32. Bleichlorid. Vgr. 60.

b. Kaliumjodid fällt sechsseitige zitrongelbe Täfelchen (20 μ), die in reflektiertem Licht lebhaften Perlmutterglanz und Farbenspiel zeigen. Ein Übermafs des Fällungsmittels ist zu vermeiden, weil es die Bildung eines farblosen leicht löslichen Doppeljodids veranlassen kann. In Wasser von gewöhnlicher Temperatur löst Bleijodid sich im Verhältnis 1:230, von heifsem Wasser wird es in reichlicher Menge gelöst und krystallisiert unter dem Erkalten in grofsen glitzernden Schuppen, sechsseitigen Plättchen und Prismen mit schiefen Endflächen (55°), die gerade Auslöschung und negative Doppelbrechung zeigen. An gröfseren Plättchen ist bisweilen Dichroismus wahrzunehmen, woraus auf Dimorphie des Bleijodids zu schliefsen ist. Heifse Salzsäure löst Bleijodid in grofser Menge; während des Erkaltens krystallisiert ein Teil des Jodids in unveränderter Gestalt, der gröfste Teil ist zersetzt. Aus sauren Lösungen, die neben Bleijodid Jodide von Antimon und Wismut enthalten, fällt Wasser ein orangerotes bis mennigrotes Pulver, welches Jodverbindungen von Blei, Antimon und Wismut enthält. Heifses Wasser entzieht demselben Bleijodid, welches durch Konzentrieren und Abkühlen zur Krystallisation gebracht werden kann.

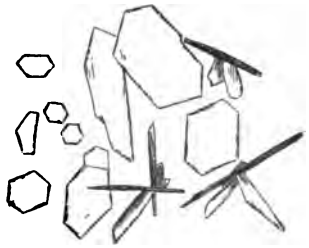

Fig. 33. Bleijodid. Vgr. 90.

c. Fällung mit Schwefelsäure und mit Sulfaten der Alkalimetalle liefert ein schweres weifses Pulver. Bleisulfat, welches durch Behandlung unlöslicher Sulfide mit konzentrierter Salpetersäure entstanden ist, hat ein grobkörniges krystallinisches Aussehen. Nach Haushofer kann man es im Exsiccator aus einer Lösung in heifser

konzentrierter Schwefelsäure krystallisieren lassen. Einfacher und schneller fördernd ist es, mit Salpetersäure oder Salzsäure zu erwärmen. Es löst sich leicht unter zeitweiliger Zersetzung so dafs, wenn konzentrierte Salzsäure angewendet wurde, unter dem Abkühlen Bleichlorid auskrystallisieren kann. In dem Mafse, wie die Salzsäure verdunstet, entsteht wieder Bleisulfat, das sich in Rauten und sechsseitigen Täfelchen ausscheidet, (6—10 μ) isomorph mit Bariumsulfat. Von den Sulfaten des Barium und Strontium ist Bleisulfat, leicht mit Hilfe von starker Kali- oder Natronlauge zu trennen. Aus der alkalischen Lösung wird das Blei durch Natriumbikarbonat als Karbonat gefällt.

Fig. 84. Bleisulfat. Vgr. 300.

d. Bleikarbonat bildet Nädelchen und sehr charakteristische gegabelte und verästelte Stäbchen (12—20 μ). Mit Natriumbikarbonat erfolgt die Fällung sogleich, mit Ammoniumkarbonat nach ungefähr zwei Minuten.

e. Die Fällung des Kupfers mit Kaliumnitrit, welche unter 23, a ausführlicher beschrieben werden soll, kann so abgeändert werden, dafs sie zu einer vortrefflichen Reaktion auf Blei wird. Setzt man zu einer stark verdünnten nahezu neutralen Lösung von Blei ein wenig Kupfernitrat oder Kupferacetat, ferner Natriumacetat, Essigsäure und ein Übermafs von Kaliumnitrit, so werden alsbald die in 23, a beschriebenen schwarzen Würfel zum Vorschein kommen. Die Empfindlichkeit der Reaktion bleibt unter diesen Umständen ein wenig hinter der des Karbonats zurück. Fügt man schliefslich ein Körnchen Caesiumchlorid zu, so wird die Reaktion mit Schwefelsäure überboten, wird Thalliumnitrat zugefügt, so kann das Tripelnitrit der Fällung durch Schwefelwasserstoff den Vorrang streitig machen. Im letzteren Fall geht das Mafs der Krystalle auf 3 μ herunter, gleichwohl sind dieselben an ihrer dunkelbraunen Farbe und ihrer scharfen Würfelform leicht zu erkennen.

Bleioxalat fällt auf Zusatz von Oxalsäure zu kalten Lösungen von Bleisalzen in Gestalt krystallinischer Körner und kleiner Kreuze (20—30 μ), aus heifsen Lösungen in Gestalt rechtwinkliger Stäbchen (40—60 μ). Der Grenzwert dieser selten angewendeten Reaktion ist 0,2 μg Blei.

Bleichromat wird durch Kaliumbichromat aus neutralen Lösungen von Bleisalzen als gelbes Pulver gefällt, welches in durchgehendem

Licht schwarz erscheint. Bourgeois hat gezeigt, daſs Bleichromat in gelben durchsichtigen Rauten und Prismen (40—90 μ) krystallisiert, wenn es aus heiſsen mit Salpetersäure angesäuerten Lösungen gefällt wird (Grenzwert: 0,08—0,15 μg Blei). Hat man eine nicht zu kleine Quantität des pulverigen Niederschlages zur Verfügung, so kann man denselben in orangefarbene Krystalle von basischem Chromat verwandeln. Man bringt ihn zu diesem Behuf durch Zufügen eines Körnchens Ätzkali in Lösung und bewirkt die Fällung von basischem Chromat durch Zusatz von Ammoniumkarbonat. Beide Reaktionen sind von mehr Bedeutung für Chrom als für Blei. S. unter Chrom, 44, b und unter Ferrochrom in T. II. 121, b.

Fig. 35. Bleichromat. Vgr. 60.

Schliefslich ist noch das Bleinitrat zu erwähnen, dessen groſsen, farblosen, stark lichtbrechenden Oktaëdern man bei der Untersuchung von Erzen und Legierungen oft begegnet. Bleinitrat ist ebenso wie Bariumnitrat viel weniger löslich in verdünnter Salpetersäure als in Wasser. In vielen Fällen ist es thunlich, durch Zusatz von Salpetersäure zu der warmen Lösung die Anwesenheit von Blei in ausreichender Weise festzustellen; noch häufiger kommt dies Verfahren bei Untersuchung von Legierungen in Anwendung, wenn es gilt, sich auf kürzestem Wege grosser Mengen von Blei zu entledigen, und damit die weitere Untersuchung der von den Krystallen abgezogenen Lösung wesentlich zu erleichtern.

23. Kupfer.

a. Fällung als Kalium-Cupri-Bleinitrit, $K_2CuPb(NO_2)_6$. Grenze: 0,03 μg Kupfer.

b. Fällung als Cuprammoniumferrocyanid $(N_2H_6Cu)_2Fe(CN)_6 + H_2O$. Grenze: 0,1 μg Kupfer. Als Cyanurat 0,07 μg Kupfer.

c. Fällung als Cupri-Merkurisulfocyanat, $Cu(CNS)_2.Hg(CNS)_2 + H_2O$. Grenze: 0,1 μg Kupfer.

d. Fällung als Cuprojodid, Cu_2J_2. Grenze: 0,05 μg Kupfer.

a. Der Probetropfen wird mit ein wenig Natriumacetat und einem Tropfen einer gesättigten Lösung von Kaliumnitrit versetzt, mit Essigsäure angesäuert, zuletzt wird ein Körnchen Bleiacetat zugefügt. Ein

beträchtliches Übermafs von Kaliumnitrit ist wesentliches Erfordernis, und da überdies das Endprodukt der Reaktion nicht unlöslich ist, mufs mit möglichst konzentrierten Lösungen gearbeitet werden. Um die oben angegebene Empfindlichkeit zu erreichen, wurde der Probetropfen verdampft und der Rückstand in der Lösung von Kaliumnitrit oder in der Essigsäure gelöst. Von dem zugesetzten Bleiacetat sieht man eine gelbe Trübung ausgehen, kurz darnach zeigt sich ein feiner Staub und nach ungefähr einer Minute schwarze Würfel (10—25 μ) eines Tripelnitrits, dessen Analyse die Formel $K_2CuPb(NO_2)_6$ ergeben hat, dem Tripelnitrit des Nickels (12, a) entsprechend. Sehr dünne Plättchen dieser Verbindung lassen das Licht mit dunkler Orangefarbe durch, etwas dickere erscheinen braun, die Farbe ist indessen von solcher Intensität, dafs Kryställchen von 3 μ Dicke bereits schwarz aussehen. Bei genügendem Zusatz von Kaliumnitrit kann die schwarze Verbindung durch Erwärmen in der Mutterlauge gelöst und durch langsames Abkühlen zu graphitähnlich glänzenden Würfeln von 70 μ umkrystallisiert werden. Dieselben werden durch Ammoniak entfärbt, durch Essigsäure wird die Farbe wieder hervorgerufen, zuerst bräunlich orange, später schwarz. Das Blei kann durch Barium und Strontium ersetzt werden, die Reaktion verläuft damit langsamer und liefert kleinere Krystalle. — Erhält man nach dem oben beschriebenen Verfahren keine Krystalle, so kann dies in ungenügendem Zusatz von Essigsäure und Kaliumnitrit seinen Grund haben, oder in zu grofser Verdünnung der kupferhaltigen Lösung. Im letzteren Fall setze man nach dem Bleiacetat ein Körnchen Caesiumchlorid oder Thalliumnitrat zu. Mit Caesiumchlorid steigt die Empfindlichkeit auf das Dreifache, die Gröfse der Krystalle geht auf die Hälfte zurück; durch Thalliumnitrat wird die Grenze der Reaktion weit unter 0,01 μg Kupfer verlegt, gleichzeitig nimmt die Gröfse der Krystalle bis zu 3 μ ab.

Fig. 36. Tripelnitrit von Kupfer, Blei und Kalium. Vgr. 60.

b. Man löse die Probe in einem ansehnlichen Übermafs von Ammoniak und setze ein Körnchen Kaliumferrocyanid zu. Während der Verdunstung des Ammoniaks scheiden sich blafsgelbe Dendriten von Cuprammoniumferrocyanid aus, die allmählich eine rötliche Färbung annehmen. Gut ausgebildete Rauten und Quadrate sind selten, gewöhnlich erscheinen gefiederte Gebilde. Indessen können auch diese

zu einer schönen und charakteristischen Reaktion benutzt werden, indem man, wenn sie aufhören zu wachsen, ein wenig Essigsäure zusetzt. Sie färben sich alsdann, unter Beibehaltung der gefiederten Formen, intensiv blutrot.

Als Reagens für den Nachweis von Kupfer in ammoniakalischen Lösungen verdient Cyanursäure den Vorzug, da sie weit schneller und auch empfindlicher reagiert als Kaliumferrocyanid. Die Cyanursäure löst man in Ammoniak, von dem ein Übermafs nicht schadet. Das Reagens bringt in ammoniakalischen Kupferlösungen fast farblose scharf ausgebildete Rauten (12—25 μ) von Cuprammoniumcyanurat hervor. Die eigentümliche, an Kobaltosalze erinnernde Farbe kommt im mikroskopischen Bilde nicht zur Wahrnehmung. (Vgl. Heft IV. der mikroch. Anal. organ. Verbind., 1, f.)

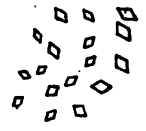

Fig. 87. Cuprammoniumcyanurat. 180 : 1.

c. Als Fällungsmittel dient eine konzentrierte Lösung von Ammonium-Merkurisulfocyanat (11, b). Die Krystalle des Cupri-Merkurisulfocyanats sind gelblichgrün, spiefsig und um die Hälfte länger, als die der analogen Kobaltverbindung. Ist neben dem Kupfer Kobalt zugegen, so erscheinen die blauen Krystalle der Kobaltverbindung zuerst. Die Reaktion gelingt am besten in Lösungen, die ein wenig freie Essigsäure enthalten. Sie ist charakteristisch, aber etwas träge und nicht für stark verdünnte Lösungen geeignet. Sie wird in merkwürdiger Weise abgeändert, wenn wenig Kupfer neben viel Zink in Lösung ist. Alsdann scheiden sich schwarze Sphäroide und unregelmäfsige Klumpen ab, die nichts mit Cupri-Merkurisulfocyanat und mit Zink-Merkurisulfocyanat gemein haben. Ist nur eine Spur von Kupfer zugegen, so kommen die Formen des Zink-Merkurisulfocyanats zum Vorschein, aber mit einer eigentümlichen schokoladebraunen Färbung, die höchst charakteristisch für Kupfer ist. Dieselben Erscheinungen

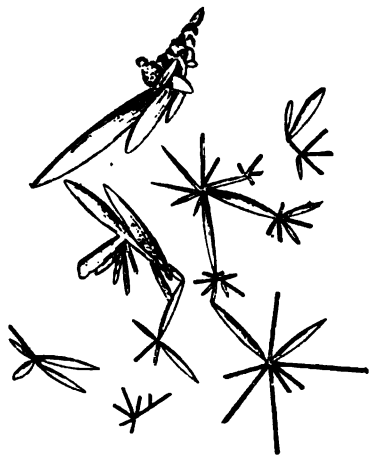

Fig. 88. Cupri-Merkurisulfocyanat. Vgr. 60.

treten auch in Lösungen auf, die Cadmium und sehr wenig Kupfer enthalten, jedoch in weniger auffallender Weise. Ist neben Zink und Kupfer ein wenig Kobalt zugegen, so zeigen die Mischkrystalle eine braunviolette Färbung, die gleichfalls sehr auffällig und charakteristisch ist. Wahrscheinlich wird dem grofsen Übermafs der wasserfreien Verbindung $Zn(CNS)_2 . Hg(CNS)_2$ eine kleine Menge der analogen Cupriverbindung als isomorphes Anhydrid einverleibt, welches in isoliertem Zustande nicht dargestellt ist. — Mit dieser Abänderung ist die Reaktion durch Empfindlichkeit und Vielseitigkeit sehr wertvoll; an Empfindlichkeit kann sie alsdann der Reaktion 23, a gleich gestellt werden.

d. Recht empfindlich, aber wegen feinkörniger Beschaffenheit des Niederschlages nicht gut wahrzunehmen. Konzentrierte Lösungen können durch Kaliumjodid gefällt werden, unter Abscheidung von Jod; verdünnte Lösungen erfordern Zusatz von Natriumsulfit und Schwefelsäure. Das Cuprojodid tritt als ein krystallinisches weifses Pulver auf, das in Ammoniak leicht löslich ist, aber bei dem Verdunsten dieses Lösungsmittels keine Neigung zeigt, gröfsere gut begrenzte Krystalle zu bilden. Es ist auch mittelst Thiokarbamid leicht in Lösung zu bringen. Aus einer derartigen Lösung fällt Platinichlorid farblose quadratische Pyramiden und rechtwinklige Prismen, bis 100 μ, letztere stark polarisierend, in Siedehitze leicht löslich.

24, 25. Quecksilber.

24. Merkuroverbindungen.

a. Fällung als Merkurochlorid, Hg_2Cl_2. Grenze: 0,25 μg Quecksilber.

b. Fällung als Merkurochromat, Hg_2CrO_4. Grenze: 0,5 μg Quecksilber.

a. Salzsäure fällt aus Lösungen von Merkuronitrat feine Nadeln, Gipskrystallen aus stark angesäuerter Lösung gleichend. Sie zerbröckeln kurz nach dem Entstehen zu Körnchen, die erst bei 600facher Vergröfserung quadratischen Querschnitt erkennen lassen. In stark verdünnten Lösungen kann man der Reaktion durch Zusatz von Ammoniak nachhelfen. Übrigens ist in den meisten Fällen die Schwarzfärbung durch Ammoniak zur Erkennung von Merkuroverbindungen ausreichend. Sie ist mit schwachen Objektiven und starker

Beleuchtung von oben her auch an kleinen Körnern, die mit anderen unlöslichen Verbindungen gemengt sind, deutlich wahrzunehmen.

b. Kaliumbichromat bringt in Lösungen von Merkuronitrat einen feuerroten pulverigen Niederschlag hervor. Wird Kaliumbichromat in kleiner Menge einer heifsen Lösung zugesetzt, welche freie Salpetersäure enthält, so bilden sich rote Kreuze von 10—25 μ; mit einem Übermafs des Fällungsmittels entstehen weit gröfsere rhombische Krystalle, vielfach eingeschnitten und gelappt, von gelber bis orangeroter Farbe. Sie enthalten ziemlich viel Kalium.

Fig. 39. Merkurochromat. Vgr. 180.

25. Merkuriverbindungen.

a. Fällung als Merkurijodid, HgJ_2. Grenze: 0,075 μg Quecksilber.

b. Fällung als Merkurochlorid, Hg_2Cl_2. Grenze: 0,05 μg Quecksilber.

c. Fällung als Kobalto-Merkurisulfocyanat, $Co(CNS)_2.Hg(CNS)_2$. Grenze: 0,04 μg Quecksilber.

a. Kaliumjodid fällt aus Lösungen von Merkurisalzen hochrotes Merkurijodid, in heifsem Wasser und bei gewöhnlicher Temperatur im Übermafs des Fällungsmittels ohne Färbung der Flüssigkeit löslich. Aus der Lösung in heifsem Wasser krystallisieren rubinrote quadratische Täfelchen und spitze Pyramiden von quadratischem Querschnitt (40—60 μ). Kleine Krystalle erscheinen in durchgehendem Licht schwarz. Fällung aus konzentrierten Lösungen liefert bisweilen dünne gelbe Nadeln (100—150 μ) und Krystallgerippe des monoklinen Systems, die nach einiger Zeit, oft schon nach einigen Minuten rot werden. Aus der Lösung in Kaliumjodid kann Merkurijodid durch Cuprisulfat gefällt werden. Die rote Farbe leidet hierbei keinen Schaden, es sei denn, dafs ein sehr

Fig. 40. Merkurijodid. Vgr. 180.

grofses Übermafs von Kaliumjodid angewendet wurde. Langsamer erfolgt die Fällung durch HCl und $FeCl_3$, durch H_2SO_4 und CrO_3, zu gut entwickelten Krystallen.

b. Stannochlorid reagiert auf Lösungen von Merkurisalzen mit grofser Empfindlichkeit, ist aber dennoch für mikrochemische Anwendung weniger zu empfehlen, weil der Niederschlag von Merkurochlorid aufserordentlich feinkörnig ausfällt (24, a).

c. Eine sehr empfehlenswerte Reaktion auf Merkurisalze läfst sich durch Umkehrung der unter 11, b beschriebenen Reaktion auf Kobalt gewinnen. Wenn dem Probetropfen ein Übermafs von Ammoniumsulfocyanat und ein Körnchen Kobaltacetat zugesetzt wird, so entstehen die unter 11, b beschriebenen blauen Krystalle von Kobalto-Merkurisulfocyanat. Enthielt der Probetropfen Zink, so fallen die Krystalle lichtblau aus. Zusatz von Zinkacetat ist von Nutzen für stark verdünnte Lösungen. Ein Übermafs der Reagentien schadet wenig. Wismut und Blei dürfen nicht zugegen sein. Diese Reaktion läfst an Empfindlichkeit und Eleganz wenig zu wünschen übrig.

26. Gold.

a. Fällung mit Zinnlösung. Grenze: 2 μg Gold.

b. Fällung als Thallochloraurat, $TlAuCl_4 + 5H_2O$. Grenze: 6 μg Gold. Aufserdem kann das Verhalten von Goldlösungen gegen Ammoniumsulfocyanat und gegen lösliche Jodide zum Nachweis von Gold benutzt werden.

a. Der feinkörnige rote Niederschlag, welcher in Goldlösungen durch eine Mischung von Stanno- und Stannichlorid hervorgebracht wird, eignet sich recht gut für mikroskopische Wahrnehmung, weit besser als der blaue Niederschlag, welchen Oxalsäure und als der schwarzblaue, welchen Merkuronitrat hervorbringt. Man setze die Zinnlösung neben den goldhaltigen Tropfen und bringe die beiden Tropfen zum Zusammenfliefsen. Es tritt dann an der Berührungsstelle ein ziemlich scharf begrenzter roter Streifen auf.

b. Statt der mifslichen Krystallisation des zerfliefslichen Goldchlorids, welche Haushofer[1]) in Vorschlag gebracht hat, ist die schöne Reaktion zu empfehlen, welche man in Goldlösungen mittelst Thallonitrat erhält. Bringt man in eine nicht allzu verdünnte Lösung von

1) Mikrosk. Reakt. S. 50.

Goldchlorid (ungefähr 0,1 % Gold) ein Körnchen Thallonitrat, so wächst aus demselben ein Bart von zitrongelben Nadeln hervor, die mehr als 100 μ lang werden können. Sie haben starke positive Doppelbrechung und einen Auslöschungswinkel von 28°. Die Affinität zwischen Thallium und Gold ist so grofs, dafs Thallochlorid sich in einer schwach sauren Lösung von Goldchlorid unter Bildung der beschriebenen Verbindung löst. Sehr schnell geschieht dies bei erhöhter Temperatur, doch tritt hierbei leicht Abscheidung von metallischem Gold ein, und es entstehen statt der langen gelben Borsten hexagonale blafsgrane Tafeln und Rosetten von Thallichlorid. Diese Bemerkung ist auch zu beachten, wenn verdünnte Lösungen nach dem Zusatz von Thallonitrat konzentriert werden müssen. Geschah das Abdampfen mit der nötigen Vorsicht, so treten die gelben Borsten und Stäbchen des Chloroaurats während des Erkaltens am Rande des Tropfens auf und wachsen schnell nach der Mitte zu. Beiläufig mag noch erwähnt werden, dafs in Lösungen von Merkurichlorid auf Zusatz von Thalliumnitrat farblose Nadeln derselben Form und Gröfse entstehen.

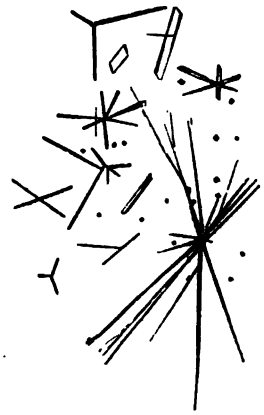

Fig. 41. Thallochloroaurat. Vgr. 20.

c. Auch gegen Ammoniumsulfocyanat zeigt Gold ein ähnliches Verhalten wie Quecksilber. Ein kleiner Zusatz von Ammoniumsulfocyanat bringt einen pulverigen durchscheinenden roten Niederschlag hervor. In einem Übermafs des Fällungsmittels gestaltet derselbe sich zu blafsroten wolligen Rosetten um, die sich in Ammoniak und sehr leicht in einer warmen Lösung von Ammoniumsulfocyanat auflösen. Die farblose Lösung fällt Zink- und Kobaltsalze in derselben Weise wie eine Lösung von Ammonium-Merkurisulfocyanat. Die entstehenden Krystalle sind kleiner; Zink-Aurisulfocyanat hochgelb, Kobalto-Aurisulfocyanat dunkelblaugrün, Mischkrystalle der beiden Verbindungen seegrün, die Formen denen der entsprechenden Merkuriverbindungen aufserordentlich ähnlich. Lösungen von Nickelsalzen werden nicht gefällt, in Übereinstimmungen mit ihrem Verhalten gegen Ammonium-Merkurisulfocyanat.

Bringt man in eine verdünnte Lösung von Goldchlorid ein Übermafs von Natriumjodid, so tritt kaffeebraune Färbung auf. Wird

nun Caesiumchlorid zugefügt, so entsteht ein schwarzgrüner Niederschlag, welcher durch Erwärmen zu einer gelben Flüssigkeit gelöst wird. Unter dem Erkalten scheiden sich Krystalle eines Doppelsalzes von Caesiumjodid und Aurojodid aus, goldgelbe, metallisch glänzende Würfel und Kreuze (20—40 μ), in Form und Gröfse an Thallochlorid erinnernd. Am schönsten erhält man diese höchst charakteristischen Krystalle bei langsamem Erkalten der heifsen Lösung. Sie sind ungleich haltbarer als die Nadeln des Thallochloroaurats. Man suche in auffallendem Licht, mit 60—80facher Vergröfserung.

27., 28. Platin.

27. Platinochlorid.

a. Fällung als Cupridiammonium-Chloroplatinit, $N_2CuH_4(NH_4)_2 . PtCl_4$. Grenze: 0,06 μg Platin.

a. Der Lösung von Platinochlorid oder Chloroplatinit wird ein wenig Cupriacetat und eine reichliche Menge Ammoniumchlorid zugesetzt. Übersättigung mit Ammoniak bewirkt dann die Bildung des Cupridiammonium-Chloroplatinits (Salz von Millon und Commaille). Dasselbe krystallisiert in lebhaft violett gefärbten Nadeln. In Lösungen, welche 0,1 % Kaliumchloroplatinit enthalten, erfolgt die Krystallbildung sogleich, und die Nadeln erreichen eine Länge von 200 μ, bei Lösungen, die 0,01 % des Chloroplatinits enthalten, dauert es einige Minuten, bis sich kurze Nadeln von erkennbarer Farbe gebildet haben. Von Palladiumverbindungen erhält man keine derartige Reaktion. Für Lösungen mittlerer Konzentration ist der Zusatz von Cuprisalz und Ammoniumchlorid überflüssig. Es genügt, mit Ammoniak zu übersättigen, um charakteristische grüne Nadeln von Platinodiammonium-Chloroplatinit (Magnus'sches Salz, $N_2PtH_4(NH_4)_2 . PtCl_4$) zu erhalten.

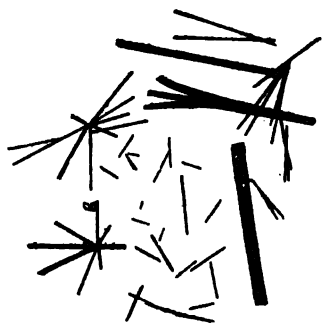

Fig. 42. Cupridiammonium-Chloroplatinit. Vgr. 90.

28. Platinichlorid.

a. Fällung als Kaliumchloroplatinat K_2PtCl_6. Grenze: 0,6 μg Platin.

b. Fällung als Rubidiumchloroplatinat, Rb_2PtCl_6. Grenze: 0,2 μg Platin.

c. Fällung als Thallochloroplatinat, Tl_2PtCl_6. Grenze: 0,004 μg Platin.

a. Kaliumchlorid bewirkt in Lösungen von Platintetrachlorid die Bildung von schönen zitrongelben Oktaëdern (10 μ, aus sehr verdünnten Lösungen bis 70 μ). Vergleiche im übrigen 1, a. In verdünnten Lösungen ist die Wirkung des Reagens träge. Lösungen, welche 0,1 % Platinichlorid enthalten, sind auf ein Drittel des Volumens einzudampfen. Sehr verdünnte Lösungen konzentriere man durch Abdampfen bis auf einen kleinen Rest und lasse diesen bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten. Durch Anhauchen des trockenen Rückstandes bringt man beigemengte Alkalisalze in Lösung und legt Krystalle von Chloroplatinat bloſs, die bei Anwendung dieses Verfahrens auch unter recht ungünstigen Verhältnissen eine überraschende Gröſse und Vollkommenheit erreichen können.

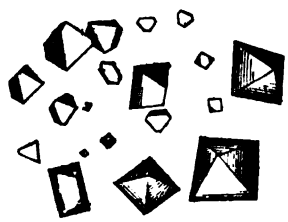

Fig. 48. Kalium-Chloroplatinat. Vgr. 120.

Die Anwendung von Alkohol ist nicht anzuraten; hat man mit sehr verdünnten und stark verunreinigten Lösungen zu thun, so ist es besser, zu einer der beiden folgenden Reaktionen zu greifen.

b. In Lösungen, welche 0,1 % Platinichlorid enthalten, bringt Rubidiumchlorid sofort einen krystallinischen Niederschlag hervor. Die kleinen Oktaëder sind durch ihre gelbe Farbe und ihre saubere Form gut gekennzeichnet. Die Wirkung des Rubidiumchlorids wird träge in einer Lösung, die 0,03 % Platinichlorid enthält, nach fünf Minuten findet man spärliche, sehr kleine Krystalle. Mit Cäsiumchlorid erhält man aus einer solchen Lösung augenblicklich Krystalle von solcher Kleinheit, daſs zu deutlicher Wahrnehmung 250fache Vergröſserung angewendet werden muſs. — Haushofer hat vor Verwechslung von Chloroplatinat mit Chloropalladat und Chloroiridat gewarnt. Palladiumtetrachlorid wird durch Kochen seiner Lösung in Wasser zersetzt; Iridiumtetrachlorid giebt den Krystallen von Chloroplatinat eine rötliche Farbe, die bei Vergleichung mit einem Präparat von reinem Chloroplatinat sogleich ins Auge fällt. Das Iridiumtetrachlorid kann durch Kochen mit einer Lösung von Oxalsäure zersetzt werden.

c. Fällung mit Thallonitrat giebt eine aufserordentlich empfindliche Reaktion, bei welcher überdies Verwechslung von Platin mit Iridium ausgeschlossen ist. Die Oktaëder des Thallochloroplatinats sind auch unter den günstigsten Verhältnissen sehr klein (6, c), aus einigermafsen konzentrierten Lösungen von Platinichlorid fällt nur ein gelber Staub. Mit einigem Abwarten ist noch bei einer Verdünnung von 1 : 20,000 eine gute Reaktion zu erzielen. Iridiumtetrachlorid wird reduziert, es entstehen keine oktaëdrischen Krystalle, sondern schmutzig grüne Flocken.

29. Palladium.

a. Fällung als Palladojodid, PdJ_2. Grenze: 0,1 μg Palladium.

b. Fällung als Thallochloropalladit, Tl_2PdCl_4. Grenze: 0,2 μg Palladium.

c. Fällung als Thallo-Palladosulfocyanat, $Tl_2(CNS)_2.Pd(CNS)_2$. Grenze: 0,07 μg Palladium.

a. Ein geringer Zusatz von Kaliumjodid bringt in Lösungen von Palladosalzen einen schwarzbraunen flockigen Niederschlag hervor, der durch ein Übermafs des Fällungsmittels zu einer rotbraunen Flüssigkeit gelöst wird. In einer Lösung von Platinichlorid entsteht unter gleichen Umständen eine weinrote Färbung und später graphitfarbene Oktaëder von Kaliumjodoplatinat. Palladojodid giebt mit Ammoniak orangefarbene Nädelchen und eine farblose Lösung, aus welcher sich nach kurzer Zeit hellgelbe rechtwinklige Dendriten (20—30 μ) von Palladammoniumjodid ($N_2PdH_6J_2$) abscheiden. Ein Übermafs der Reagentien, zumal von Kaliumjodid, ist störend. Durch Erhitzen mit Salzsäure kann eine durchgegangene Probe zu gutem Ende geführt, oder doch für eine der beiden folgenden Reaktionen brauchbar gemacht werden.

Fig. 44. Palladammoniumjodid. Vgr. 180.

b. Die Reaktion, welche man mit Thallonitrat in Lösungen von Palladochlorid erhält, hat einige Ähnlichkeit mit der unter 26 b beschriebenen Reaktion in Goldlösungen. Die Stäbchen und Nadeln des Thallochloropalladits sind hellbraun. In Lösungen von Palladonitrat erhält man dieselbe Reaktion, wenn man zunächst ein Tröpfchen Salzsäure und danach ein wenig Thallonitrat zufügt. Die

Verbindung kann aus Wasser und aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert werden. Zusatz von Kaliumjodid giebt etwas mehr Empfindlichkeit und kleinere Krystalle. Eine Reaktion von nahezu ebenso grofser Empfindlichkeit, die für die Trennung des Palladiums von anderen Metallen von Wert ist, läfst sich auf die Beständigkeit und die geringe Löslichkeit von Palladammoniumchlorid ($N_2PdH_6Cl_2$) in verdünnter Salzsäure gründen. Zunächst entsteht mit einem Übermafs von Ammoniumchlorid und Ammoniak eine farblose Lösung von leicht löslichem Palladodiammoniumchlorid, $N_2PdH_4(NH_4)_2Cl_2$. Wird diese mit verdünnter Salzsäure gelinde erwärmt, so krystallisieren höchst charakteristische hellbraune tetragonale Krystallskelette von Palladammoniumchlorid. S. Teil II, 148.

Fig. 45. Thallochloropalladit. Vgr. 180.

c. Ammoniumsulfocyanat fällt Palladiumlösungen nicht. Thallonitrat bringt in der braunen Flüssigkeit einen starken braungelben Niederschlag hervor, welcher sich in heifsem Wasser löst. Aus dieser Lösung krystallisieren schöne rechtwinklige Rosetten (100 μ), die zu schillernden Blättchen anwachsen. Stark verdünnte Lösungen geben rechtwinklige Prismen und Kreuze (30 μ), dem tetragonalen oder rhombischen System angehörend. Platinlösung giebt bei gleicher Behandlung plumpe Rauten. Diese Reaktion verträgt eine Verdünnung des Palladonitrats von 1 : 5000.

Mit Merkuricyanid und Ammoniak erhält man in Palladiumlösungen farblose Würfel (10 μ). Diese Reaktion ist charakteristisch, aber nicht empfindlich. Ihre Grenze liegt bei 2 μg Palladium.

Palladonitrat zeigt gegen Calciumoxalat dasselbe Verhalten wie Ferrichlorid (43, c) und Platinichlorid gegen Bariumoxalat, es entstehen Büschel von braungelben seideglänzenden Haaren, die an den freien Enden wollig gekräuselt sind. Grenze: 0,5 μg Palladium. Mit Strontiumoxalat werden ähnliche Gebilde erhalten, mit Bariumoxalat lange Stäbchen. — Platinichlorid giebt mit Calciumoxalat ein bräunliches krystallinisches Pulver, mit Natriumoxalat kurze Stäbchen, mit Bariumoxalat haarförmige Gebilde.

30. Iridium.

a. Fällung als Rubidiumchloroiridat, Rb_2IrCl_6. Grenze: 0,3 μg Iridium.

a. Ammoniumchloroiridat giebt mit Wasser eine rötliche Lösung, aus welcher Kaliumchlorid nach einiger Zeit schwärzlich rote Oktaëder (25 μ) fällt. Eine Lösung von Ammoniumchloroiridat in 300 Teilen Wasser wird durch Rubidiumchlorid augenblicklich gefällt; eine Lösung in 1500 Teilen Wasser zeigt erst nach einigen Minuten Krystallbildung, es entstehen langsam zinnoberrote Oktaëder von 10 μ. Diese stark verdünnte Lösung liefert mit Caesiumchlorid sofort sehr kleine, aber gut ausgebildete Krystalle.

31. Rhodium.

a. Fällung als Kalium-Rhodiumnitrit. Grenze: 0,09 μg Rhodium. Aufserdem kommt in Anwendung die Abscheidung als Palladodiammonium-Chlororhodat, als Cuprammoniumchlororhodat und als Ammoniumchlororhodat, seltener Fällung durch Kaliumferrocyanid und durch Kaliumbioxalat.

a. Kaliumnitrit (von Gibbs angegeben) fällt saure und auch ammoniakalische Lösungen von Rhodium. Der Niederschlag von Kalium-Rhodiumnitrit gleicht dem Kalium-Kobaltnitrit, er besteht aus gelben Würfeln von 2—4 μ, die am Glase haften. Die Reaktion verträgt eine Verdünnung von 1 : 10,000. Die Empfindlichkeit kann durch Anwendung von Caesiumchlorid gesteigert werden. Sie wird ein wenig herabgesetzt, wenn die Abscheidung in ammoniakalischen Lösungen ausgeführt wird, dafür geben diese sehr charakteristische, sechsblätterige blumenähnliche Rosetten. Gelindes Erwärmen befördert die Krystallbildung, sowohl in sauren als in ammoniakalischen Lösungen. Ohne Anwendung von Nitrit bewirkt Caesiumnitrit in nicht zu verdünnten Lösungen von Rhodiumchlorid die Bildung von schwerlöslichen rosenroten Nadeln und Stäbchen (150—200 μ). Über Palladodiammonium-Chlororhodat und Ammonium-Chlororhodat vgl. Teil II, 148. Verfährt man wie unter 27 1, a, am besten mit Diffusion zwischen zwei Tropfen, (Cuprammoniumlösung in dem einen, Rhodiumchlorid und Salmiak in dem anderen) so entstehen rote Nadeln und Garben (50 μ) von Cuprammonium-Chlororhodat. Nadeln von doppelt so grofser Länge und Breite erhält man mit Cd an Stelle von Cu.

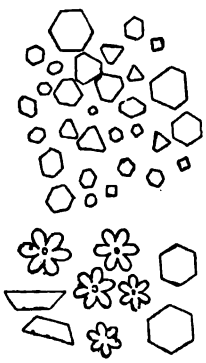

Fig. 46. Cäsium-Rhodiumnitrit. Vgr. 300.

Kaliumferrocyanid fällt Rhodium aus sehr verdünnten Lösungen. Der flockige gelbliche Niederschlag färbt sich in einem Übermafs von Ammoniak rosenrot. Er ist nicht zur Auffindung von Rhodium zu brauchen, wenn andere Metalle zugegen sind, welche ebenfalls durch Kaliumferrocyanid gefällt werden können.

Kaliumbioxalat fällt aus neutralen oder schwach sauren Lösungen feine Nadeln, welche denen des Kobaltoxalats gleichen. Palladium giebt unter denselben Umständen lange dünne Stäbchen. Die Reaktion ist nicht besonders empfindlich; ihre Grenze liegt bei 0,4 μg Rhodium.

32. Ruthenium.

a. Fällung mit Caesiumchlorid. Grenze: 0,8 μg Ruthenium.

b. Färbung mit Ammoniumsulfocyanat. Grenze: 1,2 μg Ruthenium.

a. Die braune Lösung von Ruthenium in Salpeter-Salzsäure wird durch Caesiumchlorid gefällt. Der rötlich braune feinkörnige Niederschlag löst sich in heifsem Wasser. Aus dieser Lösung sind keine deutlichen Krystalle zu erhalten, es entstehen wieder rötlich braune Körner von 3 μ. Thallonitrat giebt gelbe Körner von 4—5 μ.

Mit Kaliumchlorid erhält man aus nicht allzuverdünnten Lösungen von Rutheniumsesquichlorid schwarzbraune Oktaëder von 40—60 μ, die aus heifsem Wasser umkrystallisiert werden können. Die Reaktion ist recht charakteristisch, aber nicht empfindlich.

b. Die rote Färbung, welche durch lösliche Sulfocyanate in Lösungen von Ruthenium hervorgebracht wird, läfst sich in folgender Weise für mikroskopische Beobachtung verwenden. Man konzentriert die Lösung, welche auf Ruthenium untersucht werden soll, so weit wie möglich und bringt ein Tröpfchen des Reagens in gesättigter Lösung in die Mitte des flachen Probetropfens. Gelingt die Reaktion nicht, so fährt man mit dem Konzentrieren fort und richtet dabei die Aufmerksamkeit auf den Rand des Tropfens. Durch die Anwesenheit von Eisen, Kobalt, Platin und Palladium wird diese Reaktion unbrauchbar gemacht.

33. Osmium.

a. Fällung mit Caesiumchlorid. Grenze: 0,1 μg Osmium.

b. Krystallisation als Kaliumosmit, $K_2OsO_4 + 2H_2O$. Grenze: 0,1 μg Osmium.

a. Eine Lösung von Osmiumsäure in Salzsäure giebt mit Caesiumchlorid einen weifslichen Niederschlag, aus licht grünlichgelben Oktaëdern bestehend (10—30 μ). Ihre Farbe, welche an die von Ferrooxalat erinnert, kommt nicht mit derjenigen der Verbindung K_2OsCl_6 überein, welche als ziegelrot beschrieben wird. Krystalle, auf welche diese Beschreibung pafst, wurden auf Zusatz von Rubidiumchlorid zu einer Lösung von Osmiumsesquichlorid erhalten, rote Oktaëder von 30—50 μ, lichter gefärbt als Krystalle von Rubidiumchloroiridat. Die Reaktion ist recht empfindlich. Von Chloroiridat durch Erwärmen mit Salpetersäure zu unterscheiden, wobei die Osmiumverbindung Dämpfe von Osmiumperoxyd (Osmiumsäure) ausgiebt.

b. Osmiumsäure löst sich in Kalilauge mit gelbbrauner Farbe. Wird die Osmiumsäure in dieser Lösung durch Alkohol reduziert, so scheiden sich aus einigermafsen konzentrierter Lösung rötlich violette Oktaëder (50 μ) des rhombischen Systems ab. Verdünnte Lösungen kann man ohne Bedenken bei Siedhitze konzentrieren, wenn für ein beträchtliches Übermafs von Kali gesorgt ist. Nach einigen Stunden verschwinden die violetten Krystalle des Kaliumosmits, können aber durch abermaligen Zusatz von Alkohol und Kali wieder zum Vorschein gebracht werden. Die Empfindlichkeit der Reaktion kann verdoppelt werden, wenn nach vollendeter Reduktion zu Osmit Ammoniumchlorid in reichlicher Menge zugesetzt wird. Hierdurch geht das Osmit in die Verbindung, $N_4OsH_{12}Cl_2$ über welche in einer gesättigten Lösung von Ammoniumchlorid fast unlöslich ist. Sie scheidet sich in hellgelben Stäbchen (40—70 μ) aus, die grofse Neigung haben, sich zu Quasten und Dendriten auszubreiten. Die Anwesenheit von Osmium kann nach Abscheidung dieser Verbindung nochmals mit Hilfe von Kaliumferrocyanid festgestellt werden, welches mit derselben eine starke Purpurfärbung hervorbringt. Schliefslich sei bemerkt, dafs man sich bei Versuchen mit Osmiumtetroxyd noch mehr als bei Versuchen mit Goldlösungen vor der reduzierenden Wirkung organischer Substanzen zu hüten hat.

Fig. 47. Kaliumosmit. Vgr. 150.

34, 35. Zinn.

34. Stannochlorid.

a. Fällung mit Goldchlorid. Grenze: 0,07 μg Zinn.

b. Fällung mit Merkurichlorid. Grenze: 0,07 μg Zinn.

c. Fällung als Stannooxalat, SnC_2O_4. Grenze: 0,1 μg Zinn.

In Betreff der Reaktionen a und b kann auf 26, a und 25, b verwiesen werden.

Zu c ist zu bemerken, dafs durch Anwendung von Kaliumoxalat an Stelle von Oxalsäure die Empfindlichkeit der Reaktion erheblich vergröfsert wird.

Fig. 48. Stannooxalat. Vgr. 90.

Die Krystalle von Stannooxalat bleiben meistens rudimentär, H-förmig, indessen ist ihre Form, ihre starke Lichtbrechung und Polarisation charakteristisch genug. Der Auslöschungswinkel beträgt 12°, die Doppelbrechung der farblosen Krystalle ist so stark, dafs der positive Charakter derselben nur an den allerkleinsten Individuen festzustellen ist. Es ist zu beachten, dafs durch Arsensäure viel Zinn der Untersuchung entzogen werden kann, auch bei reichlicher Anwendung von Salzsäure.

35. Stannichlorid.

a. Fällung als Caesiumchlorostannat, Cs_2SnCl_6. Grenze: 0,45 μg Zinn.

a. Die Eigenschaften des Caesiumchlorostannats sind unter 4, a beschrieben. Falls Konzentrieren der Probe zulässig, und nicht viel freie Salzsäure zugegen ist, kann Rubidiumchlorid oder gar Kaliumchlorid als Reagens benutzt werden, um gröfsere Krystalle zu erhalten. Für Rubidiumchlorid liegt die Grenze der Reaktion bei 1 μg, für Kaliumchlorid bei 2,5 μg Zinn. Für die Fällung des Zinns als Chlorostannat hat man darauf zu achten, dafs alles Zinn in Stannichlorid verwandelt sein mufs, was nicht so leicht geschieht, als man vielleicht glauben möchte. Metazinnsäure wird für die Fällung als Chlorostannat durch Salzsäure löslich gemacht. Sie kann auch mittelst Zink oder Magnesium zu Metall reduziert und die Lösung desselben in Salzsäure nach 34, a geprüft werden.

Fig. 49. Caesiumchlorostannat. Vgr. 130.

36. Titan.

a. Fällung als Kaliumfluotitanat, $K_2TiF_6 + H_2O$. Grenze: 6 μg Titan.

b. Fällung als Rubidiumfluotitanat, $Rb_2TiF_6 + H_2O$. Grenze: 1 μg Titan.

c. Färbung von Titandioxyd mit Kaliumferrocyanid.

a. Schmelzung mit Natriumfluorid oder mit einem Gemenge von Natriumkarbonat und Ammoniumfluorid ist ein zweckmäfsiges Verfahren zum Aufschliefsen unlöslicher Titanverbindungen. Die Schmelze enthält Natriumfluotitanat, welches auf Platin oder auf einem gefirnifsten Objektträger in verdünnter Salzsäure gelöst wird. Natriumfluotitanat löst sich auch in Wasser und zwar so leicht, dafs Haushofers Empfehlung dieser Verbindung für eine mikrochemische Reaktion auf Titan kaum ernstlich gemeint sein kann. Auf Zusatz von Kaliumnitrat oder Kaliumchlorid zu der angesäuerten Lösung scheidet sich das weniger lösliche Kaliumfluotitanat in rechteckigen, achteckigen und sechseckigen Blättchen von 60—90 μ ab. Sie sind sehr dünn und blafs, in Benzen besser begrenzt als in Wasser, die Polarisation sehr schwach, diagonal auslöschend. Die Sechsecke, welche Winkel von 90° und 135° zeigen, erweisen sich in der Richtung des gröfsten Durchmessers optisch negativ. Dasselbe gilt von Blättchen, die auf einer Kante stehend, sich als Stäbchen darstellen. Bei diesen geht die Polarisationsfarbe bis zum Weifs erster Ordnung. Sie zeigen schiefe Auslöschung unter einem Winkel von etwa 15°, auf das monokline Krystallsystem verweisend. Die Ausscheidung des Kaliumfluotitanats geht so langsam vor sich und die Empfindlichkeit der Reaktion läfst so viel zu wünschen übrig, dafs dieselbe für einigermafsen verdünnte Lösungen nicht zu empfehlen ist.

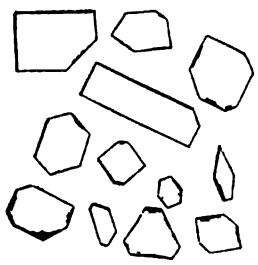

Fig. 50. Rubidiumfluotitanat. Vgr. 130.

b. Rubidiumchlorid bringt in Lösungen, welche 0,2% TiO_2 enthalten, nach zwei Minuten Krystalle hervor, welche halb so grofs sind wie die Krystalle der Kaliumverbindung, im übrigen jedoch dieselben Eigenschaften haben. Caesiumchlorid fällt die soeben genannte Lösung augenblicklich; die Krystallblättchen messen 8—20 μ.

Für die Reaktionen a und b kann statt des Natriumfluotitanats der Rückstand von Natriumtitanat verwendet werden, welchen man durch Schmelzen von Titanverbindungen mit Natriumkarbonat und Ausziehen mit Wasser erhält. Man löst denselben in Salzsäure und prüft mit Ammoniumfluorid und Rubidiumchlorid. Die Auflösung kann durch Erwärmen beschleunigt werden, ohne dafs Ausscheidung von unlöslichem Titandioxyd zu fürchten ist, wenn Salzsäure in genügender Menge zugesetzt wurde.

c. Das Aufschliefsen mit Natriumkarbonat erfordert sehr hohe Temperatur, welche der Weifsglühhitze nahe kommt, oder einen Zusatz von ein wenig Ätznatron und helle Rotglühhitze. Nach dem Ausziehen mit Wasser bleibt saures Natriumtitanat zurück, meistens durch Metalloxyde verunreinigt. Es wird in Salzsäure gelöst und diese Lösung entweder nach a oder b geprüft, oder in verdünntem Zustande gekocht, behufs Abscheidung von unlöslichem Titandioxyd. Stark verunreinigte Proben werden mit einem Tropfen Schwefelsäure abgedampft, der Rückstand mit einem grofsen Tropfen Wasser aufgekocht und mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen. Zu dem zurückgebliebenen Titandioxyd wird ein Körnchen Kaliumferrocyanid gebracht, wodurch dasselbe lebhaft braun, in dünner Schicht gelbbraun, bei Gegenwart von ein wenig Eisen schmutzig grün gefärbt wird. Vgl. T. II, 152, c, 153, c.

37. Zirkonium.

a. Fällung als Kalium-Zirkoniumoxalat, $K_4Zr(C_2O_4)_4 + 4H_2O$. Grenze: 0,06 μg Zirkonium.

b. Krystallisation als Kaliumfluozirkoniat, K_2ZrF_6. Grenze: 5 μg Zirkonium.

c. Fällung als Rubidiumfluozirkoniat, Rb_3ZrF_7. Grenze: 0,5 μg Zirkonium.

a. Lösungen von Zirkoniumsalzen werden durch Oxalsäure nur dann gefällt, wenn die Verdünnung nicht über das Verhältnis 1:200 hinausgeht und wenn nur wenig freie Säure zugegen ist. Kaliumbioxalat fällt noch, wenn nur 0,01 % Zirkoniumsulfat in Lösung ist. Die Krystalle sind farblose oktaëderähnliche Pyramiden (20—60 μ), die auf den ersten Blick Ähnlichkeit mit Krystallen von Strontiumoxalat haben. Die meisten Krystalle haben quadratischen Umrifs, diese erweisen sich zwischen gekreuzten Nicols als isotrop, andere,

schwach doppelbrechend, haben das Ansehen der rhomboëdrischen Kombination R. 0 R, sie können als gleichförmig entwickelte oktaëderähnliche Individuen aufgefafst werden, welche auf einer Pyramidenfläche liegen. Dazwischen liegen stärker polarisierende Krystalle von zweierlei Form: Pyramiden mit rautenförmigem Umrifs (Winkel von 55—60°), diagonal auslöschend, und einzelne Prismen mit Makrodoma, mit gerader Auslöschung. Die letzteren machen es wahrscheinlich, dafs diese Krystallreihe dem rhombischen System angehört. Die Doppelbrechung ist ziemlich schwach, in der Richtung des gröfsten Durchmessers positiv. Die schwächere Doppelbrechung und die gröfsere Löslichkeit in Salzsäure und Salpetersäure kann zur Unterscheidung von Strontiumoxalat dienen. Saure Lösungen von Titandioxyd werden durch Kaliumbioxalat erst nach Zusatz von Natriumacetat gefällt. Der Niederschlag besteht aus kleinen Stäbchen (15 μ), welche niemals die pyramidale Form des Kalium-Zirkoniumoxalats annehmen. Um Zirkon aufzuschliefsen, kann man ebenso verfahren wie mit Rutil. Hat man Schmelzung mit Natriumfluorid angewendet, so wird das Natriumfluozirkoniat durch Abdampfen mit Schwefelsäure in Sulfat übergeführt.

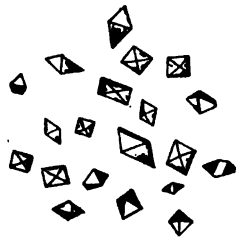

Fig. 51. Kalium-Zirkoniumoxalat. Vgr. 200.

b. Schmelzung von Zirkoniumdioxyd mit Kaliumfluorid liefert rechtwinklige Krystallskelette, aus feinen Prismen zusammengesetzt, in einer klaren glasigen Masse. Die Lösung derselben in heifsem Wasser setzt rechteckige Prismen (15—20 μ) ab, welche sich in Salzsäure und in Fluorwasserstoffsäure langsam lösen. Sie stellen das normale Fluozirkoniat K_2ZrF_6 dar.

c. Aus angesäuerten Lösungen von Zirkoniumsulfat oder Zirkoniumchlorid erhält man auf Zusatz von Ammoniumfluorid und Kaliumchlorid ein anderes, oktaëdrisch krystallisierendes Fluozirkoniat, wahrscheinlich K_3ZrF_7. Die Kaliumverbindung ist für mikrochemische Anwendung zu leicht löslich. Geeigneter ist das Rubidiumfluozirkoniat, noch weniger löslich ist die entsprechende Caesiumverbindung. Der Probetropfen mufs auf ein Plättchen von Celluloid gebracht werden. Er wird mit Ammoniumfluorid, und wenn nötig, mit ein wenig Salzsäure versetzt, schliefslich wird ein Körnchen Rubidiumchlorid zugefügt. Es entstehen dann ausschliefslich stark lichtbrechende farblose

Oktaëder (30—60 μ), welche langsam wachsen. Mit grofsem Übermafs des Reagens erhält man vorwiegend sechsseitige Täfelchen, einzeln und in Durchkreuzungszwillingen. Saure Lösungen der unter b beschriebenen Schmelze geben mit Rubidiumchlorid ebenfalls Oktaëder, nur aus sehr konzentrierten Lösungen krystallisieren neben denselben auch rechtwinklige Prismen des normalen Fluozirkoniats. — Für die Aufschliefsung von Zirkon durch Schmelzen mit dem doppelten Gewicht an Natriumkarbonat ist anhaltende Weifsglühhitze erforderlich.

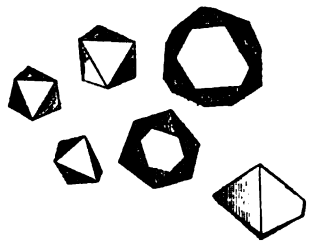

Fig. 52. Rubidiumfluozirkoniat. Vgr. 200.

Nach dem Ausziehen mit heifsem Wasser bleibt ein schweres Pulver zurück, in welchem starke Vergröfserungen Körner von saurem Natriumzirkoniat und sechsseitige Blättchen von Zirkoniumdioxyd erkennen lassen, die oft durch ein wenig Platindioxyd gelb gefärbt sind (Lévy et Bourgeois, Bull. d. l. Soc. Minéral. de France, 1882, 136). Der Versuch gelingt noch mit 5 μg Zirkon; schade, dafs die hexagonalen Blättchen so klein ausfallen und dafs daneben meistens eine grofse Menge krümlichen Natriumzirkoniats erhalten wird, welches die Wahrnehmung der Blättchen erschwert. Fällung von Zirkoniumsulfat durch Kaliumsulfat giebt keine brauchbare mikrochemische Reaktion.

38. Thorium.

a. Fällung des Thoriumsulfats, $Th(SO_4)_2+3H_2O$ durch Erhitzen. Grenze: 30 μg Thorium.

b. Fällung als Thoriumoxalat, $Th(C_2O_4)_2$. Grenze: 0,1 μg Thorium.

c. Fällung als Thallo-Thoriumkarbonat. Grenze: 0,05 μg Thorium.

a. Man bringe auf die Mitte eines Objektträgers ein Deckglas und auf dieses den Probetropfen, welcher nicht allzu klein sein darf. Nun wird eine Ecke des Objektträgers stark erhitzt, das Deckglas mit dem Probetropfen wird an die erhitzte Stelle geschoben und mit Erhitzen fortgefahren bis zu beginnendem Sieden. Alsdann wird die Randkruste mit einem Platindraht zerstört und das Deckglas unverweilt auf den kalten Teil des Objektträgers zurückgeschoben. Ist nicht zu wenig Thorium zugegen, so findet man den Tropfen von dünnen

Nadeln (70—100 μ) erfüllt, die sich nach dem Erkalten allmählich wieder lösen. Während des Verdunstens entstehen dann dicke prismatische Krystalle des Salzes $Th(SO_4)_2+9H_2O$. Calciumsulfat zeigt diese Erscheinung nicht, überdies krystallisiert Gips bei dem Konzentrieren seiner Lösung am Rande des Tropfens. Dagegen zeigen die Sulfate der Ceritmetalle ein ähnliches Verhalten wie das Thoriumsulfat. Um Verwechslungen auszuschliefsen, wird nach Beendigung des Versuchs Ammoniak und Ammoniumkarbonat im Übermafs zugesetzt. Hierdurch werden Calcium und die Ceritmetalle als Karbonate gefällt, während Thoriumkarbonat sich im Übermafs des Fällungsmittels löst.

b. Oxalsäure bringt in Lösungen von Thoriumsalzen einen pulverigen weifsen Niederschlag hervor, welcher von Salzsäure sehr schwierig, leichter von Ammoniak und Ammoniumkarbonat aufgelöst wird. Aus sehr verdünnten Lösungen erhält man ein feinkrystallinisches Oxalat, dünne Stäbchen von 4 μ, nach Haushofer quadratische Täfelchen. Etwas gröfsere Kryställchen setzen sich bei dem Erkalten einer Lösung des Oxalats in heifser Salzsäure ab.

c. Thoriumkarbonat löst sich in einem Übermafs von Ammoniumkarbonat, besonders leicht, wenn zugleich Ammoniak angewendet wird. Ein Körnchen Thallonitrat fällt aus dieser Lösung farblose Rauten und kurze schiefe Prismen, welche das Ansehen von flachen Pyramiden mit rhombischem Umrifs annehmen können. Von sehr verdünnten Lösungen erhält man während des Verdunstens kleine Rauten (4—10 μ) am Rande des Tropfens, aus minder verdünnten Lösungen erfolgen Kryställchen von 30—40 μ. Der spitze Winkel der Rauten mifst 70°, die Auslöschung erfolgt diagonal, die Doppelbrechung ist ziemlich schwach, negativ für die längere Diagonale. Beryllium, Zirkonium und Yttrium geben keine derartige Reaktion. Uranyl giebt unter denselben Umständen ein krystallisiertes Doppelkarbonat (59, b) durch optische Untersuchung und durch seine Löslichkeit in Oxalsäure leicht von Thallo-Thoriumkarbonat zu unterscheiden.

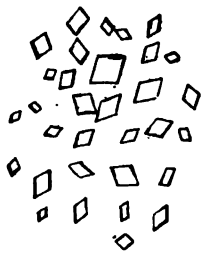

Fig. 53. Thallo-Thoriumkarbonat. Vgr. 300.

39. Silicium.

a. Fällung als Natriumfluosilikat, Na_2SiF_6. Grenze: 005 μg Silicium.

b. Fällung als Rubidiumsilicomolybdat, $Rb_4SiO_4 12MoO_3$. Grenze: 0,004 μg Silicium.

a. Die Probe wird in Fluorwasserstoffsäure oder in einer Mischung von Fluorammonium und Salzsäure gelöst; als Fällungsmittel dient Natriumchlorid, wovon ein Überschufs nicht schadet. Natriumfluosilikat (2, c) krystallisiert in sechseckigen Täfelchen und Sternen (40—70 μ), welche dem hexagonalen System angehören; aus weniger verdünnten Lösungen fallen zierliche sechsstrahliche Rosetten (80—140 μ). Ausnahmsweise werden aus verdünnten Lösungen kleine Rhomboëder erhalten. Alle diese Gebilde haben stark gezogene Umrisse und eine eigentümliche blafsrötliche Färbung. Dem gegenüber steht der Nachteil, dafs mehrere Fluorsalze des Natriums dieselbe Form und Färbung zeigen, so das Fluotitanat, das Fluostannat, das Fluozirkoniat und das Fluoborat. Alle sind löslicher als das Fluosilikat, und mit Ausnahme des Fluoborats durch Destillation mit Schwefelsäure abzuscheiden, wobei Sulfate von Zinn, Zirkonium und Titan im Rückstand bleiben. Um auf diesem Wege auch eine Scheidung von Bor und Silicium zu erreichen, mufs man dafür sorgen, dafs bei der Destillation die Temperatur von 140° nicht überschritten wird. Alsdann wird hauptsächlich Siliciumfluorid verflüchtigt; es wird durch ein Tröpfchen Wasser oder Ammoniumacetat absorbiert. Die Destillation mit Schwefelsäure oder je nach Umständen, mit Schwefelsäure und Ammoniumfluorid, kann durch Anwendung von Kalium- oder Bariumsalzen statt des Natriumchlorids umgangen werden. Kaliumfluosilikat krystallisiert in sehr blassen farblosen Würfeln (10—15 μ), viermal kleiner als die Sechsecke der analogen Natriumverbindung. Beide Fluosilikate können bei der Aufschliefsung von Silikaten mit Fluorwasserstoff zum Vorschein kommen. Wo die Anwesenheit von Schwefelsäure oder von löslichen Sulfaten kein Hindernis in den Weg legt, ist die Anwendung von Bariumsalzen vorzuziehen, da Bariumfluosilikat (19, b) weit gröfsere und besser begrenzte Krystalle liefert als die analoge Kaliumverbindung.

Fig. 54. Natriumfluosilikat. Vgr. 100.

b. Die Probe wird mit dem fünffachen Volumen Natriumkarbonat geschmolzen, die geschmolzene Masse wird in Wasser gelöst und der Lösung Ammoniummolybdat und Salpetersäure im Übermafs zugesetzt. Ist Phosphorsäure zugegen, so bilden sich gelbe Körner von Phospho-

molybdat (52, b). Phosphorsäure und Arsensäure werden durch gelindes Erwärmen als komplexe Molybdate abgeschieden. Die Hitze wird hiernach bis zum Sieden gesteigert, in der Absicht, die Bildung von Silicomolybdat herbeizuführen. Ist viel Silicium zugegen, so erfolgt hierbei Abscheidung gelber krystallinischer Körner von Ammoniumsilicomolybdat, andernfalls wird nach dem Erkalten Rubidiumchlorid in die klare Flüssigkeit gebracht (5, a). Diese Reaktion ist aufserordentlich empfindlich, sie ist aber, eben wegen dieser hochgradigen Empfindlichkeit mit Vorsicht anzuwenden. Zunächst ist zu beachten, dafs aus einer sauren Lösung von Ammoniummolybdat Nädelchen von saurem Molybdat auskrystallisieren können und dafs eine solche Lösung bei dem Abdampfen einen feinkörnigen Rückstand liefert. Ein körniger Niederschlag ist also noch kein Beweis für die Anwesenheit von Silicium. Ferner ist die Reaktion empfindlich genug, um die kleine Quantität von Kieselsäure anzuzeigen, welche dem Glase entzogen wurde, wenn das Aufkochen der stark sauren Flüssigkeit auf einem Objektträger geschah.

Aus diesem Grunde mufs die saure Flüssigkeit auf Platin gekocht und zum gröfsten Teil verdampft, der Rest mit Wasser erhitzt und mit dieser Lösung der Versuch auf einem Objektträger zu Ende geführt werden. Endlich ist zu bemerken, dafs Niobsäure, Tantalsäure und Wismutoxyd komplexe Molybdate derselben Art bilden können wie Arsensäure, fällbar durch Kaliumverbindungen, was bei löslichen Silicomolybdaten nicht der Fall ist. Thoriumdioxyd bildet mit Ammoniummolybdat in saurer Lösung ein Thoromolybdat, welches dasselbe Verhalten zeigt wie Silicomolybdat, während die Dioxyde von Zirkonium, Titan und Zinn komplexe Molybdate von abweichendem Verhalten bilden.

Haushofer hat aus der Färbung gelatinöser Kieselsäure mit Fuchsin (s. T. II, 92) eine mikrochemische Reaktion auf Silicium machen wollen. Sie ist hierfür nicht empfindlich genug, und aufserdem für gelatinöse Kieselsäure, die in einer Flüssigkeit verteilt ist, ganz unbrauchbar. Es kommt oft vor, dafs zufällig abgeschiedene Häutchen von Farbstoff sich an das Glas hängen, wenn keine Spur Kieselgelatine zugegen ist. Jedenfalls hat man dafür zu sorgen, dafs die Kieselgelatine am Glase haftet, um nach vollzogener Färbung das Präparat mindestens eine halbe Stunde in einer reichlichen Menge Wasser liegen lassen zu können. Beiläufig sei noch bemerkt, dafs Malachitgrün ein besseres Färbemittel für gelatinöse Kieselsäure ab-

giebt als Fuchsin. Es färbt sich leichter damit, und man hat weniger Not von zufälligen Flecken und Streifen. Für Kieselsäure, die am Objektträger haftet, ist dies Färbungsverfahren recht wohl anwendbar.

40. Kohlenstoff.

a. Fällung als Strontiumkarbonat, $SrCO_3$. Grenze: 1 μg Kohlenstoff.

b. Austreibung von gasförmiger Kohlensäure. — Cyan s. unter 53.

a. Aus Lösungen von Karbonaten fällt Calciumacetat einen pulverigen Niederschlag, welcher sich schnell in kleine scharf ausgebildete Rhomboëder verwandelt (21, e). Bleikarbonat bildet gröfsere Krystalle: bei schneller Abscheidung Stäbchen (15 μ), X-förmige Zwillinge (20 μ) und verzweigte Aggregate dieser einfachen Formen, langsam abgeschieden bildet es linsenförmige Kryställchen von 15 μ.

Graphit und fossile Kohlen können durch Verbrennung mit Salpeter der Untersuchung zugänglich gemacht werden. Wenn diese Substanzen mit dem zehnfachen Volumen Salpeter zu feinem Pulver zerrieben sind, kann die Verbrennung durch Schmelzen auf Platinblech ohne Verpuffung ausgeführt werden. Man erhitze nicht mehr als nötig und höre damit auf, wenn keine Funken mehr erscheinen. Da indessen auch bei aller Vorsicht Kaliumnitrit in erheblicher Menge entsteht, und Bleiacetat damit pulverigen Niederschlag geben kann, ist Strontiumacetat als Fällungsmittel vorzuziehen. Das Strontiumkarbonat scheidet sich in sehr charakteristischen Sphäroiden ab (6—12 μ), welche unter 20, d beschrieben sind. Bei Anwendung von Wärme erfolgt Fällung von kurzen Nädelchen. Man kann auch Calciumacetat anwenden und erhält damit sehr kleine scharf ausgebildete Rhomboëder, zu deren Feststellung 300fache Vergröfserung erforderlich ist.

b. Aus unlöslichen Karbonaten kann die Kohlensäure durch Salzsäure ausgetrieben und die entweichenden Glasblasen können unter einem Deckglase aufgefangen und mit der Lupe oder einer schwachen Vergröfserung des Mikroskops aufgesucht werden. Hat man Ursache, wenig Karbonat zu vermuten, so thut man gut, das Objekt in einem Wassertropfen unter ein Deckglas zu bringen und unter schwacher Vergröfserung einzustellen. Man bringt hierauf an eine Kante des Deckglases einen Tropfen Salzsäure und an die gegenüberliegende Kante einen Streifen Filtrierpapier, welches durch Ansaugen des

Wassers die Reaktion einleitet. Unter dieser Form ist die Reaktion seit einer Reihe von Jahren für die Untersuchung von Gesteinsschliffen in Gebrauch und bietet auf solchen Präparaten bei sorgfältiger Ausführung noch den Vorteil, dafs die Gasentwickelung lokalisiert zur Anschauung kommt. Die Lokalisierung kann durch eine Abänderung des Verfahrens noch vervollkommnet werden. Der Schliff wird zu dem Ende mit einer dünnen Schicht einer Mischung von Glycerin und Gelatine übergossen, und nach dem Erstarren und oberflächlichen Trocknen derselben mit einer zweiten Lage derselben Mischung, welcher etwa 10% Salzsäure zugesetzt wurde. In derselben Weise verfährt man mit Niederschlägen und Abdampfungsrückständen, die am Objektträger haften.

41. Bor.

a. Fällung als Kaliumfluoborat, KBF_4. Grenze: 0,2 μg Bor.

b. Sublimation mit Ammoniumfluosilikat. Grenze: 0,4 μg Bor.

a. Die Probe wird in Fluorwasserstoff oder in einem Gemisch von Salzsäure und Ammoniumfluorid gelöst und die Fällung durch ein wenig Kaliumnitrat oder Kaliumchlorid bewerkstelligt. Einigermafsen verdünnte Lösungen reagieren erst unter dem Eintrocknen, liefern dann aber bessere Krystalle, als die blassen Rauten (60—80 μ, spitzer Winkel 77°), Sechsecke und Achtecke, welche man bei schneller Abscheidung erhält. Durch Umkrystallisieren aus heifsem Wasser erhält man prismatische Krystalle des rhombischen Systems mit Doma oder Pyramide. Die Doppelbrechung aller dieser Krystalle ist aufserordentlich schwach, in der Richtung ihres gröfsten Durchmessers negativ. Durch Einführung von Rubidium oder Caesium an Stelle des Kaliums ist wenig zu gewinnen. Sehr blasse Präparate lasse man trocken werden und füge an Stelle des Wassers Benzen zu, worin die Krystalle des Fluoborats scharfe Umrisse erhalten. Silicium kann zum gröfsten Teil durch Erhitzen auf einem Wasserbad verflüchtigt werden, der Rest wird durch Bariumacetat als Bariumfluosilikat ausgefällt.

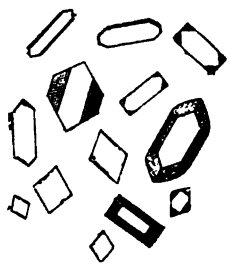

Fig. 55. Kaliumfluoborat. Vgr. 180.

b. Nach Stolba kann das Bor aus unlöslichen Verbindungen durch Erhitzen mit Ammoniumfluosilikat als Fluoborat abgeschieden

werden. Die Probe wird in fester Form, mit dem halben Volumen von trockenem Ammoniumfluosilikat gemengt, in einem Glasröhrchen der Sublimation unterworfen. Aus dem Sublimat schafft man Silicium durch Bariumacetat in schwach angesäuerter Lösung fort und prüft alsdann mit Kaliumnitrat auf Bor.

Borsäure hat auf viele Reaktionen störenden Einfluſs, von ähnlicher Art wie Aluminium und Eisen. Beispiele davon sind unter 19, 20, 21 beschrieben.

42. Aluminium.

a. Fällung als Caesiumalaun, $Cs_2SO_4 . Al_2(SO_4)_3 + 24\,H_2O$. Grenze: 0,35 μg Aluminium.

b. Fällung als Ammoniumfluoaluminat, $(NH_4)_3AlF_6$. Grenze: 0,3 μg Aluminium.

a. Der Probetropfen wird mit einem Tröpfchen Schwefelsäure abgedampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und nahe am Rande ein Körnchen Caesiumchlorid zugesetzt. Die richtige Konzentration ist von wesentlicher Bedeutung für das Gelingen des Versuchs. Ist mehr als 1% Aluminium zugegen, so entstehen sogleich um das Caesiumchlorid rechtwinklige Dendriten. Es muſs dann an dieser Stelle ein Tröpfchen Wasser zugefügt werden. Mit weniger als 0,2% Aluminium hält es schwer, gute Krystalle zu bekommen. Konzentriert man vor dem Zusetzen des Reagens, so warte man völliges Erkalten ab. Hat man das Reagens in die warme Lösung gebracht, so wird man lange auf das Eintreten der Krystallisation zu warten haben, ebenso wenn nach dem Zusatz desselben erwärmt wurde. Man kann aus solchen verdünnten Lösungen sehr schöne Krystalle erhalten, wenn man sie an freier Luft oder besser noch im Exsiccator verdunsten läſst. Eine zweite Ursache des Miſslingens ist im Übermaſs starker Säuren gelegen. Ein wenig freie Schwefelsäure befördert die Krystallbildung, ein groſses Übermaſs starker Säuren muſs durch Ammoniumacetat unschädlich gemacht werden. Die Krystalle des Caesiumalauns sind schöne farblose Oktaëder (40—90 μ). Streng schreibt Caesiumsulfat statt des Chlorids vor. Die Reaktion erfolgt mit dem ersteren Salz schneller als mit dem Chlorid und man hat nicht nötig, für ein Übermaſs von Schwefelsäure zu sorgen.

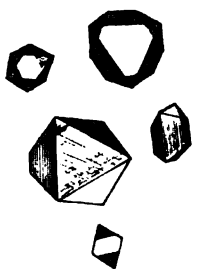

Fig. 56. Caesiumalaun. Vgr. 130.

Das ebenfalls von Streng vorgeschlagene Kaliumbisulfat giebt sehr schöne Krystalle, aber zu wenig Empfindlichkeit. — Ferriverbindungen sind ohne störenden Einfluſs, da Eisenalaun schwierig krystallisiert. Groſse Mengen von Alkalisalzen können störend werden, indem sie das Wachstum der Alaunkrystalle hindern und dieselben verdecken. Man thut deshalb gut, mit der Prüfung auf Aluminium nicht zu lange zu warten. Im Notfall kann man sich durch Fällung mit Ammoniak oder durch Kochen mit einer verdünnten Lösung von Ammoniumacetat helfen. Zur Abscheidung des gefällten Aluminiumhydroxyds oder basischen Acetats setzt man die trübe Flüssigkeit mittelst einer kleinen Pipette Tropfen für Tropfen auf denselben Fleck eines Päckchens Filtrierpapier. Das Stückchen Papier, an welchem der Niederschlag haftet, wird ausgeschnitten, mit einigen Wassertropfen auf einem anderen Päckchen Filtrierpapier gewaschen und auf einem Objektträger mit verdünnter Salzsäure erwärmt. Man läſst die Lösung in die nächste Ecke laufen, wäscht das Papier aus, konzentriert die gesamte Lösung und verfährt weiter, wie zu Eingang dieses Abschnitts angegeben ist.

b. Ammoniumfluorid, in reichlicher Menge zugesetzt, fällt aus nicht allzu verdünnten Lösungen von Aluminiumsalzen blasse gut ausgebildete Oktaëder (bis 60 μ). In verdünnten Lösungen bilden sie sich allmählich am Rande der Probetropfen. Sie lösen sich leicht in Salpetersäure, durch Ammoniumacetat können sie wieder zum Vorschein gebracht werden. Die Fluoride von Kalium, Rubidium und Caesium fällen weit stärker als Ammoniumfluorid, aber zugleich sehr feinkrystallinisch; Natrium- und Lithiumfluorid bringen blasse feinkörnige Niederschläge hervor. Silbersalze und Thalliumsalze ändern wenig an der Fällung durch Ammoniumfluorid. Diese Reaktion kann zur Aufsuchung von Aluminium in stark verdünnten Lösungen benutzt werden, wo sie schneller zum Ziel führt als die Fällung mittelst Caesiumchlorid; es darf indessen weder Natrium noch Eisen zugegen sein. Im allgemeinen wird man der Reaktion a den Vorzug geben.

Fig. 57. Ammoniumfluoaluminat. Vgr. 180.

Aluminiumhydroxyd kann durch Färbung nachgewiesen werden. Ein geeigneter Farbstoff ist Congorot, dessen wässerige Lösung Aluminiumhydroxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur blutrot färbt. Die Färbung widersteht stundenlangem Auswässern. Auf

eingetrocknetes Hydroxyd wirkt die Farbstofflösung weniger gut als auf frisch gefälltes.

43. Eisen.

a. Fällung als Ferriferrocyanid, $Fe_4 3 Fe(CN)_6$. Grenze: 0,07 μg Eisen.

b. Fällung als Ammoniumfluoferrat, $(NH_4)_3FeF_6$. Grenze: 0,2 μg Eisen.

c. Fällung mit Bariumacetat und Oxalsäure. Grenze: 0,1 μg Eisen.

a. Die blauen Flocken und Häutchen von Berlinerblau lassen sich mit Vergrößerungen, welche nicht über 200 hinausgehen, gut wahrnehmen. Die Grenze des Sichtbarwerdens liegt bei 5000facher Verdünnung des Ferrichlorids. Man hüte sich vor einem großen Übermaß starker Säuren, welche aus dem als Reagens verwendeten Kaliumferrocyanid Berlinerblau abscheiden könnten.

b. Ammoniumfluorid fällt Ferrisalze in derselben Weise wie Aluminiumsalze. Die Krystalle sind farblose Oktaëder, etwas weniger blaß und leichter löslich wie die des Ammoniumfluoaluminats. Natrium- und Lithiumsalze fällen Kügelchen von 6—12 μ; Silbernitrat fällt aus der mit Ammoniumfluorid versetzten Eisenlösung lichtgelben Staub. — Die Fällung durch Ammoniumfluorid ist für Eisen von größerem Wert als für Aluminium, da das Eisen in den oktaëdrischen Krystallen leicht mit Ammoniak nachgewiesen werden kann. Man wäscht sie zu dem Ende einmal mit Wasser, spült sie mit einem Wassertropfen auf einen ungefirnißten Objektträger, saugt das Wasser mittelst Filtrierpapier ab und ersetzt es durch einen Tropfen Ammoniak. Die Oktaëder färben sich dann sogleich gelbbraun und werden trübe, unter Erhaltung ihrer Form. Umwandlung in Berlinerblau ist weniger zu empfehlen.

Fig. 58. Barium-Ferrioxalat. Vgr. 60.

c. Durch Ferrichlorid wird die Krystallisation von Bariumoxalat in auffälliger Weise abgeändert. Statt kurzer farbloser Stäbchen entstehen (meist vom Rande aus) gekrümmte und gekrauste Haare von lichtbräunlicher Farbe, zu zierlichen Büscheln vereinigt. Sie

erreichen oft eine Länge von mehr als 300 μ. Man vermeide ein Übermafs von Bariumacetat und Oxalsäure. Aluminiumsalze geben bei gleicher Behandlung ähnliche farblose Gebilde, welche auch durch ein Übermafs von Ammoniak nicht gefärbt werden; dagegen zeigt Platinichlorid gegen Bariumoxalat ein Verhalten, welches dem des Ferrichlorids zum Verwechseln ähnlich ist.

Ferroverbindungen werden durch Oxalsäure aus sauren Lösungen gefällt, auch dann noch, wenn dieselben recht viel freie Salzsäure enthalten. Die Fällung geht recht träge vor sich und die kleinen gelbgrünen Prismen des Ferrooxalats bieten nichts Charakteristisches.

Das Doppelsalz, welches durch Natriumphosphat aus ammoniakalischen Lösungen von Ferroverbindungen gefällt wird, ist dem Ammonium-Manganophosphat (10, b) ähnlich. Es eignet sich eben so wenig zu mikrochemischer Verwendung wie das Oxalat, da die Reduktion von Ferrisalzen in kleinen flachen Tropfen unerwartet grofse Schwierigkeiten macht.

44. Chrom.

a. Fällung als Silberbichromat, $Ag_2Cr_2O_7$. Grenze: 0,025 μ Chrom.

b. Fällung als Bleichromat, $PbCrO_4$. Grenze; 0,02 μg Chrom.

a. Über Silberbichromat vgl. 7, b. Die Anwendung von Silbernitrat als Reagens auf lösliche Chromate erleidet nur durch die Anwesenheit von Chloriden eine Einschränkung. Die grofsen charakteristischen Krystalle des Silberbichromats sind leicht von denen des Silbervanadats und des Silberarseniats zu unterscheiden. Die Empfindlichkeit der Reaktion kann erhöht werden durch Benutzung der Isomorphie von Silbersulfat und normalem Silberchromat. Überwiegt das Sulfat, so ist ein starker Zusatz von Salpetersäure nicht im stande, die Krystallisation des Bichromats $Ag_2Cr_2O_7$ zu bewirken. Es bilden sich unter diesen Umständen stets Mischkrystalle des Sulfats Ag_2SO_4 mit dem Chromat Ag_2CrO_4, rhombische Pyramiden und Prismen mit Doma von ansehnlicher Gröfse, die je nach dem Verhältnis von Sulfat und Chromat gelb oder orangerot gefärbt sind. Diese Abänderung der Reaktion ist besonders nützlich, wenn neben Chromat andere Alkalisalze in grofser Menge zugegen sind.[1])

1) Für besondere Fälle ist Benzidinhyrochlorat als Reagens auf Chromate

b. Durch Fällung mit Bleiacetat bei gewöhnlicher Temperatur erhält man einen undurchsichtigen pulverigen Niederschlag. Bourgeois hat gezeigt, dafs sich charakteristische Krystalle bilden, wenn die Fällung in einer heifsen Lösung ausgeführt wird, die ziemlich viel freie Salpetersäure enthält. Es entstehen durchscheinende gelbe linsenförmige Krystalle und kurze dünne Stäbchen (20 μ), von welchen vor allem die letzteren charakteristisch sind, auch wenn ihre gelbe Farbe nicht deutlich zur Wahrnehmung gelangen sollte. Für den Fall, dafs die Krystallisation nicht nach Wunsch ausgefallen ist, bleibt noch die Möglichkeit, den fest am Glase haftenden Niederschlag nach flüchtigem Auswaschen in basisches Chromat umzuwandeln. Vgl. T. II, 121, b.

Fig. 59. Bleichromat. Vgr. 60.

Chromiverbindungen können auf dreierlei Weise in Chromate verwandelt werden: 1. durch Schmelzung mit Natriumkarbonat und ein wenig Salpeter; 2. durch gelindes Erwärmen ammoniakalischer Lösungen mit Wasserstoffsuperoxyd; 3. durch Kochen mit Salpetersäure und Kaliumchlorat bis zu rein gelber oder orangegelber Färbung. Das erste Verfahren ist das sicherste und auf alle Chromiverbindungen anzuwenden; seine schwache Seite liegt in der Einführung einer grofsen Quantität von Alkalisalzen. Hier kommen die oben beschriebenen Mischkrystalle von Silbersulfat und Silberchromat zur Anwendung. Das zweite Verfahren führt bei Abwesenheit von Chloriden zu Lösungen, die sich vortrefflich für die Prüfung mit Silbernitrat eignen. Das dritte Verfahren stützt sich auf die Reaktion b. Es ist besonders für die Untersuchung chromhaltiger Legierungen zu empfehlen. Vgl. 121, b.

45. Vanadin.

a. Fällung als Ammoniummetavanadat, NH_4VO_3. Grenze: 0,3 μg Vanadin.

b. Fällung als Silberpyrovanadat, $Ag_4V_2O_7$. Grenze: 0,07 μg Vanadin.

c. Fällung als Thallo-Chlorovanadat. Grenze: 0,07 μg Vanadin.

---

zu empfehlen. Es liefert dunkelblaue Nädelchen von 20—30 μ. Starke Säuren sind durch Natriumacetat unschädlich zu machen. Grenze: 0,009 μ Chrom.

a. Aus alkalisch reagierenden Lösungen von Vanadinsäure fällt Ammoniumchlorid farblose linsenförmige Kryställchen (15—20 μ) von Ammoniummetavanadat, wenig löslich in einem Übermafs des Fällungsmittels. Man hat aus diesem Grunde so viel Ammoniumchlorid zuzufügen, dafs ein kleiner Teil desselben ungelöst bleibt. Die Kryställchen des Metavanadats sind stark doppelbrechend, optisch negativ, die Auslöschung erfolgt in diagonaler Richtung.

Fig. 60. Ammoniummetavanadat. Vgr. 180.

b. Durch Säuren werden die farblosen Lösungen der Metavanadate gelb gefärbt. Silbernitrat fällt alsdann einen gelben pulverigen Niederschlag, welchem sich winzige Stäbchen beigesellen. Wird Silbernitrat in eine heifse Lösung gebracht, welche stark mit Essigsäure angesäuert ist, so krystallisieren orangefarbene Stäbchen (10 μ) und eben so gefärbte Fächer und Sterne aus (20—30 μ). Verwechselung mit Silberbichromat ist durch die Form und Farbe der Kryställchen ausgeschlossen. Überdies löst Silberpyrovanadat sich leicht in Salpetersäure und wird durch Natriumacetat aus dieser Lösung wieder abgeschieden. Ammoniummolybdat bringt in sauren Lösungen von Vanadaten keinen dem Ammoniumarsenimolybdat entsprechenden Niederschlag hervor, auch nicht nach Erwärmen.

c. Thallonitrat bringt in Lösungen von Metavanadaten einen weifsen pulverigen Niederschlag hervor, welcher sich nicht in Wasser, wohl aber in einer verdünnten Lösung von Ammoniumchlorid löst. Aus einer derartigen Lösung setzen sich während des Erkaltens farblose Kryställchen (10—15 μ) ab, welche Krystallen von Bleisulfat ähnlich sehen. Sie lösen sich leicht in Salpetersäure, und aus dieser Lösung krystallisieren orangefarbene Rauten und Dendriten von Thallopyrovanadat, welche mit Thallochromat verwechselt werden können. Wird der heifsen Lösung Ammoniak im Übermafs zugesetzt, so krystallisieren lichtgelbe hexagonale Rosetten (20—30 μ). Diese Reaktion ist etwas träge, aber charakteristisch und recht empfindlich. Die charakteristischen knopfähnlichen bernsteingelben Kryställchen entstehen nur bei Anwesenheit von ein wenig Chlorid. Sie gehören vermutlich einem Chlorovanadat an.

Fig. 61. Silberpyrovanadat. Vgr. 180.

46. Niob.

a. Fällung als Natriumniobat, $NaNbO_3 + 3H_2O$. Grenze: 0,6 μg Niob.

a. Das Natriumniobat erscheint unter zwei Formen, die verschiedenes optisches Verhalten zeigen. Bei schneller Abscheidung erhält man farblose, schwach polarisierende Nadeln (30 μ), welche an Gipskrystalle aus sauren Lösungen erinnern. Langsame Krystallisation aus Lösungen, welche wenig freies Alkali enthalten, liefert vierseitige Prismen mit schiefen Endflächen (100—150 μ). Sie zeigen zwischen gekreuzten Nicols das Weifs erster Ordnung, übrigens besitzen sie, ebenso wie die Nadeln, positive Doppelbrechung und löschen in der Richtung der Prismenkanten aus. Dennoch müssen sie auf Grund der schiefen Endfläche für monoklin gelten, wenn man sie nicht etwa als langgestreckte Rhomboëder auffassen will. Aus Lösungen mit gröfserem Gehalt an freiem Alkali krystallisieren zuerst Nadeln und Stäbchen, später sechsseitige Täfelchen und sechsstrahlige Sterne (80—120 μ), welche isotrop sind. Dazwischen erscheinen polarisierende Täfelchen, welche das Ansehen halbierter Sechsecke haben; sie sind in der Richtung der längsten Kante optisch negativ, und können als hexagonale Zwillinge nach — R gedeutet werden. Die Sechsecke unterscheiden Natriumniobat und — Tantalat in unzweideutiger Weise von den tetragonalen, Kreuzzwillinge bildenden Stäbchen des Natriumantimoniats. Natriumniobat löst sich in 200 Teilen kaltem, in 75 Teilen siedendem Wasser, und kann aus dieser Lösung in Krystallen erhalten werden, wobei indessen zu bemerken ist, dafs stets ein wenig freies Alkali zugegen sein mufs, weil sonst Nädelchen und Krümel von sauren Niobaten ausfallen. Gröfsere Mengen von Natriumhydroxyd bewirken auch in kalten Lösungen Krystallbildung und durch reichlichen Zusatz von Natriumacetat und Natriumhydroxyd kann selbst aus einer Lösung in Kalilauge fast alle Niobsäure als krystallisiertes Natriumniobat abgeschieden werden. Hydratische Niobsäure und Natriumniobat lösen sich leicht in Fluorwasserstoff und in einer angesäuerten Lösung von Ammoniumfluorid; diese Lösungen

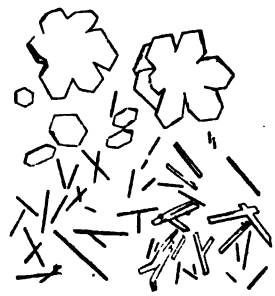

Fig. 62. Natriumniobat. Vgr. 180.

werden durch Kaliumsalze nicht gefällt (Scheidung von Tantal). Natriumhydroxyd fällt Natriumniobat, in derselben Weise wie aus alkalischen Lösungen. Die Aufschliefsung niobhaltiger Mineralien erfolgt durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat oder mit Ätzkali, für Einzelheiten s. Teil II, 151.

Hydratische Niobsäure wird bei Gegenwart von Salzsäure durch Galläpfelextrakt orangerot gefärbt. Diese Reaktion hat für mikroskopische Beobachtung wenig Wert; für die Erkennung von Niob neben Tantal ist sie überhaupt nicht brauchbar.

47. Tantal.

a. Fällung als Kaliumfluotantalat, K_2TaF_7. Grenze: 6 μg Tantal.

b. Fällung als Natriumtantalat, $Na_8Ta_6O_{19}+25H_2O$. Grenze: 1,2 μg Tantal.

a. Aus Lösungen von Tantalsäurehydrat in Fluorwasserstoff oder in einem Gemisch von Salzsäure und Ammoniumfluorid krystallisieren nach Zusatz von Kaliumsalzen lange dünne Prismen (50—200 μ), mit stumpfem Doma. Sie sind farblos, zeigen etwas schwächere Umrifslinien als Gips und schwache positive Doppelbrechung mit gerader Auslöschung. Kaliumfluotantalat löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 160 Teilen Wasser, während Kaliumfluoxyniobat, das sich unter denselben Umständen bildet, nur 13 Teile Wasser zu seiner Lösung erfordert. Trotz seiner geringen Löslichkeit krystallisiert das Kaliumfluotantalat recht langsam, so dafs man, für einigermafsen vollständige Abscheidung, mindestens zehn Minuten Zeit zu geben hat.

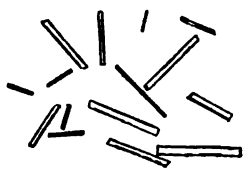

Fig. 63. Kaliumfluotantalat. Vgr. 130.

Der Unterschied in Löslichkeit ist bei den Caesiumverbindungen weit gröfser, doch sind die Stäbchen des Caesiumfluotantalats zu klein für schnelle und sichere Auffindung; sie messen höchstens 1,5 μ.

b. Tantalsäure ist leicht mittelst Kaliumhydroxyd in Lösung zu bringen; das Natriumsalz löst sich langsamer und in geringerem Verhältnis als Natriumniobat. Sind beide Säuren in alkalischer Lösung zugegen, so fällt auf Zusatz von Ätznatron zuerst Natriumtantalat aus. Es erfordert zu seiner Lösung 490 Teile Wasser von gewöhnlicher Temperatur, bei Siedhitze löst es sich in 162 Teilen Wasser. Es ist anzuraten, das Salz in siedendes Wasser zu bringen, da in

kaltem Wasser viel mehr freies Alkali nötig ist, als für Niobat, um Ausscheidung von sauren Tantalaten zu verhüten, die kaum wieder in Lösung zu bringen sind. Die Formen und die optischen Eigenschaften der Krystalle des Natriumtantalats sind im wesentlichen dieselben wie die des Natriumniobats. Sie sind kleiner (30—50 μ), und es treten vorherrschend hexagonale Täfelchen und Rosetten auf, in Form und Gröfse den Krystallen von Natriumfluosilikat gleichend, jedoch vollkommen farblos. Daneben kommen fast immer Stäbchen zum Vorschein, und diese können bei langsamer Abscheidung (Fällung mit Natriumchlorid aus einer Lösung in Kalilauge) vorherrschen. Aus diesem Grunde verdient die Reaktion a, trotz minderer Empfindlichkeit, den Vorzug. Die Krystalle des Kaliumfluotantalats werden in einer Lösung von Ätznatron bei gewöhnlicher Temperatur langsam angegriffen; bei gelindem Erwärmen erfolgt vollständige Zersetzung und während des Erkaltens krystallisiert Natriumtantalat aus.

Das Hydrat der Tantalsäure färbt sich mit Salzsäure und Galläpfelextrakt hellgelb. Diese Reaktion hat für mikrochemische Untersuchungen keinen Wert.

48. Wismut.

a. Fällung als Kalium-Wismutoxalat. Grenze: 0,3 μg Wismut.

b. Fällung als Rubidiumchlorobismutit, $Rb_2BiCl_5 + 2{,}5\,H_2O$. Grenze: 0,13 μg Wismut.

c. Fällung als Kalium-Wismutsulfat, $3\,K_2SO_4 \cdot Bi_2(SO_4)_3$. Grenze: 0,3 μg Wismut.

d. Fällung als Oxychlorid, BiOCl oder als Oxyjodid. Grenze: 0,4 μg Wismut.

e. Reaktion mit Thiokarbamid und Thallonitrat.

a. Oxalsäure bringt in Wismutlösungen einen schweren pulverigen Niederschlag hervor, welcher aus farblosen Nädelchen besteht. Kaliumbioxalat wirkt schneller und scheidet das Wismut beinahe vollständig ab. Durch Erhitzen kann der Niederschlag in einem Übermafs von Kaliumbioxalat gelöst werden, während des Erkaltens krystallisiert dann ein Doppelsalz von Kaliumoxalat und Wismutoxalat in stark brechenden und polarisierenden oktaëderähnlichen Krystallen (6—15 μ), welche an Calciumoxalat erinnern. Pyramiden mit quadratischemUmrifs sind isotrop;

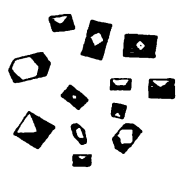

Fig. 64. Kalium-Wismutoxalat. Vgr. 300.

Pyramiden mit rhombischen Umrifs sind stark doppelbrechend, mit diagonaler Auslöschung und nach der längeren Diagonale positiv; kurze Prismen mit Makrodoma zeigen Auslöschung und positiven Charakter nach ∞ P. Die Krystalle sind demnach scheinbar tetragonal, in Wirklichkeit gehören sie dem rhombischen System an. Die Reaktion ist bei einer Verdünnung des Wismutnitrats im Verhältnis 1:1000 noch brauchbar, und wenn der Übergang von nadelförmigen zu pyramidalen Krystallen in Betracht gezogen wird, auch recht charakteristisch. Zur Unterscheidung von dem ähnlichen Bleioxalat dient Kaliumjodid (22, b).

b. Lösungen von Wismutverbindungen in Salzsäure geben mit Rubidiumchlorid dünne farblose Tafeln von 200—300 μ. Es sind scharf begrenzte Rauten mit einem stumpfen Winkel von 117° und mehr oder weniger gestreckte Sechsecke. Wenn sie dem Objektträger anliegen, erscheinen sie fast isotrop, in schräger Lage und auf der Kante stehend polarisieren sie recht lebhaft und können alsdann mit Krystallen von Bleichlorid verwechselt werden. Rubidiumchlorid giebt gute Krystalle in Lösungen, die mehr als 0,2% Wismutnitrat enthalten. Für sehr verdünnte Lösungen und bei grofsem Gehalt an freier Säure mufs Caesiumchlorid angewendet werden, welches halb so grofse Krystalle von derselben Form hervorbringt. Diese Reaktion, welche sich der Prüfung auf Zinn in bequemer Weise anschliefst, fällt besonders schön aus, wenn der wismuthaltigen Lösung ein wenig Kaliumjodid zugesetzt wird. Das Jodid reagiert langsamer als das Chlorid, jedoch sehr sicher und charakteristisch. Der Probetropfen färbt sich dunkelgelb und liefert bis zu völligem Eintrocknen mennigrote bis blutrote Leisten, Rauten und Sechsecke, kleiner als die Krystalle der Chlorverbindung.

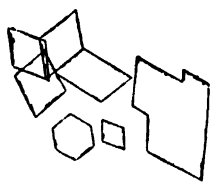

Fig. 65. Rubidiumchlorobismutit. Vgr. 180.

Ist viel Salzsäure zugegen, so hat man die Möglichkeit im Auge zu halten, dass unter diesen Umständen gröfsere gelbe chlorhaltige Krystalle sich bilden und dafs diese nach Form und Farbe mit Krystallen von Bleijodid verwechselt werden können. Zusatz von Alkalijodid (nach Verjagen von einem Teil der Salzsäure) bringt alsdann rote Krystalle, Zusatz von Wasser bringt Abscheidung von flockigem Oxyjodid zuwege. Über Erkennung von Blei neben Wismut s. 70, Schlufs.

c. Die Eigenschaften des Kalium-Wismutsulfats sind unter 1, c beschrieben. Die Reaktion erfordert zu sicherem Gelingen eine stärkere Konzentration des Probetropfens als die Reaktion a (0,2% Wismutnitrat), sie ist aber von allgemeinerer Anwendbarkeit, da sie durch die Anwesenheit anderer Elemente kaum beeinträchtigt wird. Bei der Ausführung sorge man für genügende Konzentration und hüte sich vor einem grofsen Übermafs von Schwefelsäure, sowie vor Verwechslung mit viel gröfseren Sechsecken von Wismutsulfat, die bisweilen am Rande auftreten.

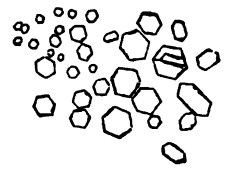

Fig. 66. Kalium-Wismutsulfat. Vgr. 130.

d. Fällung des Wismuts als Arseniat und Zersetzung von Wismutnitrat mittelst Wasser, beide von Haushofer[1]) als mikrochemische Reaktionen für Wismut aufgeführt, sind nicht zu empfehlen. Sie erfordern oft recht lange Zeit und geben unklare Bilder. Die Zersetzung des Wismutnitrats durch Wasser kann für Scheidungen gute Dienste leisten. Wo möglich verwende man das Chlorid, dessen Zersetzung auch in Gegenwart von ziemlich viel freier Salzsäure zustande kommt. Die auffallendste Reaktion erhält man mit Wismutjodid. Ein kleiner Zusatz von einem löslichen Jodid bringt in sauren Lösungen von Wismut eine tintenähnliche Trübung hervor, welche sich im Übermafs des Reagens mit dunkelgelber Farbe löst. Diese Lösung wird durch Wasser zersetzt; es entsteht ein dunkelbrauner Niederschlag, welcher durch Erhitzen in der gelblichen Flüssigkeit eine rotbraune Farbe annimmt. In Gegenwart von Antimon ist der Niederschlag dunkelrot, wenn Zinn zugegen ist, geht seine Farbe in das Orangerot. Hatte man zu viel Kaliumjodid zugesetzt, so bleibt viel Wismut in Lösung; in diesem Fall bringt ein Körnchen Bleiacetat einen dunkelroten Niederschlag hervor, in sehr verdünnten und stark angesäuerten Lösungen erst im Laufe des Abdampfens. Die Fällung kann alsdann durch Zusatz von Wasser zu Ende geführt werden.

e. In schwierigen Fällen können zur Unterscheidung von Wismut und Antimon die Verbindungen mit Thiokarbamid und Thallonitrat herangezogen werden. Die Hydroxyde und Oxychloride von Wismut und Antimon sind mit Thiokarbamid leicht in Lösung zu bringen, diese Lösungen (mit Wismut dunkelgelb, mit Antimon lichtgelb)

1) Mikrosk. Reakt. S. 138.

geben indessen keine charakteristischen Krystalle. Thallonitrat geht mit Thiokarbamid eine Verbindung ein, die bei dem Erkalten ihrer Lösung in heifsem Wasser zu langen farblosen Nadeln anschliefst. Bei Übermafs von Thiokarbamid färbt eine geringe Quantität Wismut diese Nadeln intensiv gelb, gröfsere Mengen bewirken aufserdem keulenförmiges Anschwellen und schliefslich Zerfallen zu bräunlichen rechtwinkligen Tafeln (S. Anl. z. mikroch. Anal. org. Verbind., Heft IV, 2, h). Mit den analogen Antimonverbindungen erfolgt nur lichtgelbe Färbung, aber nicht die beschriebene merkwürdige Formveränderung.

49. Antimon.

a. Fällung als Caesiumchloroantimonit, $Cs_2SbCl_5 + 2{,}5\,H_2O$. Grenze: 0,16 μg Antimon.

b. Fällung als Antimonyloxalat, $SbOHC_2O_4 + H_2O$. Grenze: 1 μg Antimon.

c. Fällung als Barium-Antimonyltartrat, $BaC_4H_4O_6 . (SbO)_2C_4H_4O_6 + 2\,H_2O$. Grenze: 1 μg Antimon.

d. Fällung als Natriumantimoniat, $Na_2H_2Sb_2O_7 + 6\,H_2O$. Grenze: 0,5 μg Antimon.

a. Man verfahre in derselben Weise wie für Wismut (48, b). Wenn neben dem Antimon auch Wismut in gröfserer Menge zugegen ist, so fällt dieses vor dem Antimon aus. Die Krystalle des Caesiumchloroantimonits erreichen 80 μ, mit Rubidiumchlorid kann man Krystalle von 300 μ erhalten, doch wird die Krystallisation der Rubidiumverbindung durch Salzsäure stark verzögert und kann durch reichlichen Zusatz von Säure gänzlich verhindert werden. Die Krystalle sind dünne farblose sechsseitige Blättchen, mit Winkeln von 118° und 122°, schwächer umrandet und schwächer polarisierend als die der analogen Wismutverbindung, so dafs hier, bei Anwendung der Chloride, weniger Gefahr von Verwechslung mit Bleichlorid besteht, als bei Wismut, wohl dahingegen bei Anwendung von Alkalijodid neben viel Salzsäure. Lösliche Jodide färben Lösungen von Antimonverbindungen mit freier Salzsäure lichtgelb, steigern die Empfindlichkeit der Reaktion mit Caesiumchlorid und geben den Krystallblättchen lebhafte Orange-

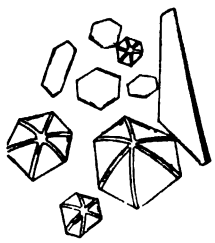

Fig. 67. Caesiumchloroantimonit. Vgr. 130.

farbe (mit viel Salzsäure gelbe chlorhaltige Blättchen). Da die Antimonverbindung aus verdünnter Salzsäure erheblich später zur Krystallisation kommt, als die Wismutverbindung, entstehen keine Mischkrystalle und kommt der Unterschied der Farben in gemischten Lösungen zur vollen Geltung. Man kann auch mit einigen Tröpfchen Wasser auswaschen und nach Zusatz von verdünnter Salzsäure mit Schwefelammonium räuchern. Krystalle der Antimonverbindung bleiben (in auffallendem Licht) unverändert orange, wismut- und bleihaltige werden braun oder schwarz.

b. Oxalsäure und Kaliumbioxalat verwandeln Antimonhydroxyd und Antimonylchlorid in durchscheinende Büschel und feinfaserige Pinsel von Antimonyloxalat. Das Oxalat löst sich ziemlich leicht in Salzsäure; durch Wasser wird es unverändert aus dieser Lösung gefällt. Diese Reaktion ist nicht besonders empfindlich, aber leicht auszuführen, und falls nur Antimon vorliegt auch charakteristisch. Sind Zinn, Wismut und Blei zugegen, so kann sie durch diese verdeckt werden.

c. Die Eigenschaft der Weinsteinsäure, Antimonhydroxyd und Antimonylchlorid zu lösen und die Zersetzung saurer Lösungen durch Wasser zu verhindern, kann für die Scheidung des Antimons von Wismut benutzt werden. Die Lösung wird nach a mit Salzsäure und Caesiumchlorid geprüft. Antimonylchlorid kann auch durch Kochen mit Wasser und Bariumtartrat in Lösung gebracht werden, wobei das unter 19, d beschriebene Doppeltartrat entsteht. Diese Reaktion ist umständlicher als die unter a beschriebene und weniger empfindlich. Will man nach der von Streng gegebenen Vorschrift das Antimon vorher als Sulfid abscheiden, so ist der Nachweis als Barium-Antimonyltartrat zuverlässig und charakteristisch.

Beiläufig mag bemerkt werden, dafs in Lösungen von Kalium-Antimonyltartrat (zu erhalten durch Erwärmen von $Sb(OH)_3$ mit einer Lösung von Kalium-Bitartrat) Thallonitrat eine charakteristische und recht empfindliche Reaktion giebt. Es bringt gestreckte Krystalle desselben sphenoïdischen Typus hervor, welcher Krystalle der entsprechenden Kaliumverbindung auszeichnet.

d. Man schmelze am Platindraht bei heller Rotglühhitze mit dem fünffachen Volumen Salpeter bis die Hälfte desselben verdampft ist. Aus der Schmelze kann der gröfste Teil der leichtlöslichen Alkalisalze mit kaltem Wasser ausgezogen werden. Der Rückstand wird

mit Wasser und ein wenig Kaliumhydroxyd bis zu möglichst vollständiger Lösung gekocht und der geklärten Flüssigkeit ein Körnchen Natriumchlorid zugesetzt. Aus konzentrierten Lösungen erhält man farblose linsenförmige Gebilde (20—50 μ), mit schwacher negativer Doppelbrechung und gerader Auslöschung; aus verdünnten Lösungen kystallisieren gröfsere tetragonale Prismen, meistens die Kombination $\infty P \infty . P$ zeigend. Wenn die Krystallbildung zu lange auf sich warten läfst, so kann sie durch ein Tröpfchen Alkohol und durch Reiben mit dem Platindraht beschleunigt werden. Diese Reaktion ist umständlich, findet aber dennoch häufige Anwendung, weil mittelst derselben kleine Mengen von Antimon neben den meisten Metallen und auch neben Zinn, Arsen und Wismut mit Sicherheit gefunden werden können. Sie gestattet keine Verwechslung, aufser mit Niob (46, a).

Fig. 68. Natriumantimoniat. Vgr. 180.

50, 51. Arsen.

50. Arsensesquioxyd.

a. Fällung aus alkalischer Lösung als As_2O_3. Grenze: 0,14 μg Arsen = 0,2 μg As_2O_3.

a. Verdunstung ammoniakalischer Lösungen giebt keine brauchbaren Krystalle. Ebenso wurden mit Sublimation und mit Auflösung in heifser Salzsäure keine guten Resultate erzielt. Dagegen wurden gut ausgebildete Oktaëder (6—10 μ) durch Übersättigung von alkalischen Lösungen mit Salpetersäure erhalten. Als Lösungsmittel dient Kalilauge, die in möglichst kleiner Menge angewendet werden mufs; nach dem Zusatz der Säure wird der Probetropfen durch gelindes Erhitzen konzentriert. Die meisten und gröfsten Krystalle entstehen am Rande des Tropfens. Sie sind farblos, stark lichtbrechend. Schwefelwasserstoff reagiert recht langsam auf dieselben; nach einigen Minuten erscheinen sie lichtgelb gefärbt, ohne an Durchsichtigkeit verloren zu haben. Silberarsenit ist mehrfach für den Nachweis von Arsen in Vorschlag gebracht worden. Es wird aus gemischten wässerigen Lösungen von Silbernitrat und Arsensesquioxyd durch Zusatz von

sehr wenig Ammoniak gefällt, in Gestalt spitzer Rauten und Nadeln (30 μ) von schwefelgelber Farbe. Das Gelingen dieser Reaktion ist unsicher, weil die Verbindung durch ein kleines Übermafs von Ammoniak und auch durch Ammoniumsalze aufgelöst wird.

51. Arsensäure.

a. Fällung als Ammonium-Calciumarseniat, $NH_4CaAsO_4 + 6H_2O$. Grenze: 0,035 μg Arsen.

b. Fällung als Ammonium-Arsenimolybdat, $NH_4AsO_4.10MoO_3 + 3H_2O$. Grenze: 0,22 μg Arsen.

a. Arsensesquioxyd, Arsenide u. s. w. werden am besten durch gelindes Erwärmen mit Salzsäure und Kaliumchlorat oxydiert. Will man die Arsensäure als Calciumverbindung fällen, so ist ein grofses Übermafs von Salzsäure nachteilig, weil Ammoniumchlorid ein Lösungsmittel für Ammonium-Calciumarseniat ist. Soll ein Magnesiumsalz als Fällungsmittel dienen, so fällt diese Vorsichtsmafsregel weg. Die Lösung von Arsensäure wird mit Ammoniak übersättigt, gelinde erwärmt und ein Körnchen Calciumacetat zugesetzt. Die Fällung verläuft schneller als die der Magnesiumverbindung. Die Krystalle gehören demselben rhombisch-hemimorphen Typus an, wie die des Ammonium-Magnesium-phosphats, sie sind indessen schmächtiger und um ein Drittel länger. Aus sehr verdünnten Lösungen fallen vorwiegend Stäbchen von 15 μ, an welchen der hemimorphe Habitus zurücktritt. Diese Reaktion ist eben so empfindlich wie die mittelst Magnesiumsalzen, dabei hat sie den Vorzug, dafs sie Verwechselung von Phosphor mit Arsen ausschliefst. Eine schwache Seite ist bereits angedeutet, die Löslichkeit des Ammonium-Calciumarseniats in Gegenwart von Ammoniumchlorid; ein anderer Übelstand ist die Neigung des Calciums mit einer grofsen Zahl von Säuren unlösliche Verbindungen einzugehen, wodurch die Reaktion unbrauchbar gemacht wird, wenn lösliche Karbonate, Oxalate und Molybdate (51, b) in beträchtlicher Menge zugegen sind. In derartigen Fällen mufs Zink an Stelle von Calcium angewendet werden. Die Ausführung des Versuches ist dann etwas schwieriger, das Ergebnis aber eben so entscheidend wie bei Anwendung von Calcium-

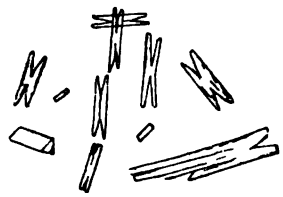

Fig. 69. Ammonium-Calcium-arseniats. Vgr. 180.

salzen. Die Krystalle des Ammonium-Zinkarseniats haben dieselben Form wie die der analogen Calciumverbindung.

b. Bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt die Ausscheidung von Ammoniumarsenimolybdat so langsam, dafs auf diesem Wege eine annähernde Scheidung von Arsen und Phosphor erreicht werden kann. Aus Lösungen, die stark mit Salpetersäure angesäuert sind, wird Phosphorsäure durch reichlichen Zusatz von Ammoniummolybdat schon bei gewöhnlicher Temperatur gefällt, doch verlangsamt sich die Fällung gegen das Ende in solchem Mafse, dafs mit den letzten Anteilen der Phosphorsäure auch etwas Arsensäure in den Niederschlag gelangt; zudem ist die Reaktion a, welche nicht auf Scheidung abzielt, aber jede Verwechslung ausschliefst, ungleich empfindlicher. Erwärmung auf 40—50° ist ausreichend um die Fällung von Arsenimolybdat herbeizuführen; Erhitzen auf 100° ist nicht allein überflüssig, sondern verwerflich, weil es Abscheidung von Silicomolybdat herbeiführen kann, wenn Ammoniumsalze in beträchtlicher Menge zugegen sind. Das Ammoniumarsenimolybdat gleicht in Form und Farbe vollkommen dem unter 1, b beschriebenen Kaliumphosphomolybdat und ist unter dem Mikroskop auch nicht von Ammoniumsilicomolybdat zu unterscheiden. Aufserdem ist noch zu bemerken, dafs Wismut in dem Niederschlag von Ammoniumarsenimolybdat versteckt sein kann, weil dasselbe unter gleichen Umständen wie das Arsen komplexe Molybdate von derselben Form und Farbe bildet. Bei alledem ist die Reaktion von Wert, weil sie Fällung der Arsensäure aus stark sauren Lösungen ermöglicht.

52. Phosphor.

a. Fällung als Ammonium-Magnesiumphosphat, $NH_4MgPO_4 + 6\,H_2O$. Grenze: 0,008 μg Phosphor.

b. Fällung als Ammoniumphosphomolybdat, $(NH_4)_3PO_4 . 10\,MoO_3 + 3\,H_2O$. Grenze: 0,015 μg Phosphor.

c. Reaktion auf Pyrophosphorsäure, mit Luteokobaltchlorid.

a. Diese Reaktion ist durch ungewöhnliche Empfindlichkeit und Zuverlässigkeit ausgezeichnet und besonders geeignet für Phosphorverbindungen, welche durch Schmelzen mit Alkali aufgeschlossen sind. Setzt man der schmelzenden Masse ein wenig Kaliumcyanid zu, so wird durch Verflüchtigung des Arsens Verwechslung von Phosphorsäure mit Arsensäure unmöglich gemacht. In Lösungen kann Arsen-

säure durch Reduktion mittelst Schwefelsäure und Natriumsulfit unschädlich gemacht werden. Man hat hierbei etwa fünf Minuten lang gelinde zu erwärmen. Die Eigenschaften des Ammonium-Magnesiumphosphats sind unter 8, a beschrieben. Das Verfahren bei der Ausführung der Reaktion erleidet eine kleine Abänderung, wenn Schmelzung mit Alkali zur Anwendung kam. Neben einen Tropfen des Wasserauszuges bringt man einen Tropfen Wasser, in welchem Ammoniumchlorid und ein wenig Magnesiumacetat gelöst wird. Man erwärmt nun den Objektträger und bringt die beiden Tropfen durch Hinzufügen eines Tröpfchens Ammoniak zum Zusammenfliefsen.

b. Sehr geeignet für saure Lösungen, aus welchen Ammoniak unlösliche Phosphate fällen würde, und besonders wertvoll für die Untersuchung von Schliffpräparaten. Als Reagens dient eine Lösung von Ammoniummolybdat in einem Übermafs von warmer verdünnter Salpetersäure. Die Lösung mufs klar sein, und darf, bei gewöhnlicher Temperatur verdunstend[1]), keine gelben Krystallkörner absetzen. Die Fällung der Phosphorsäure erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur. Sie wird durch Erwärmen beschleunigt, doch läuft man hierbei Gefahr, Arsenimolybdat zu erhalten, wenn vorhandene Arsensäure nicht vorher zu Sesquioxyd reduziert wurde (51, b) und, wenn viel Ammoniumchlorid zugegen ist, auch Silicomolybdat. Die krystallinischen Körner des gelben Niederschlages von Ammoniumphosphomolybdat haben dieselbe Gröfse, Form und Farbe wie die der analogen Kaliumverbindung (1, b). — Auf Schliffen von Gesteinen, die auf Apatit oder Phosphorit untersucht werden sollen, giebt eine Lösung von Ammoniummolybdat in Salpetersäure recht scharf lokalisierte Reaktion, wenn mit einer dünnen Flüssigkeitsschicht gearbeitet wird. Das Reagens mufs mit möglichst hohem Gehalt an Molybdat und Salpetersäure bereitet werden, um ohne Anwendung von Wärme genügend starke Reaktion zu erhalten. Durch Erwärmen kann der Erfolg in zwiefacher Weise unsicher gemacht werden. Strömungen in der Flüssigkeit können die Lokalisierung der Reaktion stören, und bei stärkerem Erhitzen kann Silicomolybdat gebildet

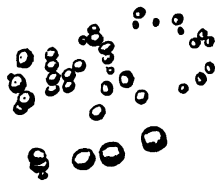

Fig. 70. Kaliumphosphomolybdat. Vgr. 120.

1) Bei Siedhitze entsteht leicht, durch oberflächliche Zersetzung des Glases, ein wenig Silicomolybdat.

werden, da bei Siedhitze selbst Orthoklas der Einwirkung von starken Säuren nicht wiedersteht.

c. Luteokobaltchlorid kann als Reagens für Pyrophosphorsäure benutzt werden. In konzentrierten Lösungen von Orthophosphaten bringt es lange gelbe Nadeln hervor, aus Lösungen von Pyrophosphaten fällt es, auch bei recht weit getriebener Verdünnung, rötlichgelbe gefranzte Blättchen und Rosetten, die langsam zu Aggregaten von rechtwinkligen Prismen und von Rauten (120—200 μ), mit spitzem Winkel von 45° und diagonaler Auslöschung auswachsen. Aus stark verdünnten und aus heifsen Lösungen erhält man sogleich die letzt erwähnten Krystalle. Von Salzsäure und Salpetersäure werden sie gelöst, auf Zusatz von Natriumacetat kommen sie, langsam und in verminderter Anzahl, wieder zum Vorschein. Um Orthophosphorsäure auszuschliefsen kann man mit einer Lösung des Reagens arbeiten, in welcher, nach Ansäuern mit ein wenig Essigsäure, Natriumorthophosphat keine Krystallbildung hervorgebracht hat.

53. Stickstoff.

a. Nachweis von Nitraten mittelst Cinchonamin und mittelst Bariumacetat.

b. Nachweis von Nitriten durch Bildung von Jodamylum. Grenze: 0,25 μg Salpetersäure.

c. Fällung von Ammoniak als Chloroplatinat, NH_4PtCl_6. Grenze: 0,1 μg Ammoniak.

d. Fällung von Cyan als Ferriferrocyanid, $Fe_4.3Fe(CN)_6$. Grenze: 0,07 μg Cyan.

a. In verdünnter Salpetersäure und noch schneller in nicht allzu verdünnten Lösungen von Nitraten bewirkt Cinchonaminchlorhydrat die Entstehung farbloser, stark polarisierender quadratischer Täfelchen und Sechsecke (40—60 μ). Um Verwechslung mit anderen schwerlöslichen Cinchonaminverbindungen (Jodhydrat, Sulfocyanat) zu vermeiden, hat man auf die quadratische Form zu achten. Freie Säuren sind störend, da sie leicht zum Entstehen übersättigter Lösungen Anlafs geben (vgl. Mikrochem. Anal. org. Verbind. Heft III, 60, b). — Als Reagens auf freie Salpetersäure kann Bariumacetat gute Dienste leisten.[1]) Lösungen von Nitraten müssen zu möglichst kleinem Volumen konzentriert und mit konzentrierter Schwefelsäure

1) Schroeder v. d. Kolk, in N. Jahrb. f. Mineral. 1897, Bd. I, briefl. Mitteil.

versetzt werden. Man erwärme mäfsig unter Bedeckung mit einem Objektträger, an den man ein Wassertröpfchen mit ein wenig Bariumacetat angehängt hat, bis ein Beschlag entstanden ist, den man mit dem Tröpfchen vereinigt. Die oktaëdrischen Krystalle von Bariumnitrat (19, Schlufs) kommen oft erst unter dem Verdunsten zum Vorschein, das man nötigenfalls durch Auflegen eines mit konzentrierter Schwefelsäure befeuchteten Krystallisierschälchens oder Uhrgläschens (Mikroexsiccator) beschleunigt. Destillation, und hiermit auch die Anwendung von Baryumacetat, ist ausgeschlossen, wenn Substanzen zugegen sind, die bei dem Erwärmen Zersetzung der Salpetersäure bewirken (Chloride, Jodide, Sulfite, Ferroverbindungen u. a.).

b. Die Reduktion von Nitraten zu Nitriten kann auf nassem Wege mittelst Magnesium bewerkstelligt werden. Die Operation läfst sich auf dem Objektträger ausführen. Man erwärmt die neutrale Lösung zwei oder drei Minuten lang mit ein wenig Magnesiumpulver, unter Ersatz des verdunstenden Wassers. Weit wirksamer ist Reduktion auf trockenem Wege. Man bedient sich hierzu eines dünnen Drahts von Eisen oder Nickel, welcher zu einer Öse umgebogen ist, die durch Eintauchen in eine Lösung von Ammonium-Zinkchlorid und nachher in geschmolzenes Blei mit letzterem Metall überzogen wird. Das Nitrat erhält man in dieser Öse in gelindem Glühen bis das Blei sich mit einem gelben Häutchen bedeckt hat. Die Schmelze wird in wenig Wasser gelöst, mit Schwefelsäure bis zu schwach saurer Reaktion versetzt und mit ein wenig Kaliumjodid und einigen Stärkekörnchen geprüft (62, f). Ist Eisen oder Mangan zugegen, so mufs mit grofser Vorsicht gearbeitet werden. In diesem Fall ist die folgende Reaktion vorzuziehen, welche überdies Verwechslung mit Sauerstoffverbindungen des Chlors ausschliefst. Zu demselben Ende kann einerseits Reaktion auf Nitrite mittelst Blei- und Kupferverbindung (23, a) herangezogen werden, andererseits Prüfung mit Bleiacetat, das durch die niederen Sauerstoffverbindungen des Chlors zu braunem Bioxyd oxydiert wird, und Prüfung mit Thallonitrat, welches mit denselben Thallochlorid und gleichzeitig Blättchen von Thallichlorid (6, a und c) liefert. Gleichzeitiges Vorkommen freier salpetriger Säure mit den erwähnten Säuren des Chlors ist ausgeschlossen.

b. Wünscht man bei dem Nachweis von Ammoniak die Destillation

zu umgehen, so steht dafür die bekannte Reaktion von Merkurichlorid gegen Ammoniumsalze in Gegenwart von freiem Alkali zur Verfügung, sowie Umkehrung der Reaktionen auf Magnesium und Phosphorsäure. Merkurammoniumchlorid ist ein weifses Pulver; die Reaktion, welche noch 0,05 μg Ammoniak anzeigt, ist deshalb für mikrochemische Untersuchungen nicht zu empfehlen. Dasselbe gilt für Nesslers Reagens, welches gelbe Flocken liefert. Die Fällung als Ammonium-Magnesiumphosphat liefert bei richtiger Ausführung charakteristische Krystalle, welche bei genügender Vergröfserung stets wahrgenommen und mit Sicherheit erkannt werden können. Für den vorliegenden Fall wird zu dem Probetropfen sehr wenig Magnesiumacetat gebracht und neben denselben ein Tropfen Wasser gesetzt, worin Natriumphosphat und Natriumbikarbonat gelöst wird.[1]) Nach gelindem Erwärmen bringt man die beiden Tropfen zum Zusammenfliefsen. Ist Calcium zugegen, so hat man statt des Natriumbikarbonats Natriumhydroxyd zu nehmen, wird nun aber schwerlich Flocken von Magnesiumhydroxyd vermeiden können. Man kann denselben Grad von Empfindlichkeit erreichen, wie mit Merkurichlorid. Die Destillation von Ammoniak kann auf dem Objektträger ausgeführt werden. Der Probetropfen wird nach Zusatz von ein wenig Salzsäure abgedampft und um den Rückstand ein Ring aus Eisen- oder Nickeldraht von 1,5 mm Dicke gelegt. Aus einem Stück dicken Filtrierpapier wird ein Scheibchen geschnitten, etwas kleiner als der Ring, und auf einem Deckglase oder einem kurzen Objektträger wird ein Tröpfchen verdünnter Salzsäure ausgebreitet. Nun wird auf den Rückstand in dem Ring ein Tropfen starker Natronlauge gebracht, das Papierscheibchen aufgelegt, welches durch Aufsaugen der Flüssigkeit Spritzen verhindern soll, das Deckglas wird auf den Ring gebracht und auf dasselbe ein Tropfen Wasser oder Alkohol zur Kühlung. Man erwärmt den Objektträger über einer recht kleinen Flamme, bis sich um den Tropfen verdünnter Säure unter dem Deckglase ein feiner Beschlag zeigt. Benutzt man statt des Objektträgers ein Platinlöffelchen, so fällt der Ring weg, und zum Aufsaugen der Flüssigkeit dient ein Flöckchen Asbest oder ein ausgeglühtes Stückchen dünner Asbestpappe. In dieser Form kann das Verfahren auch zum Aufsuchen

1) Mit viel Magnesiumsalz und Natriumphosphat kann man ein schön krystallisierendes Magnesiumphosphat erhalten, in Gestalt von Sternen dünner monokliner Prismen, ähnlich den Sternen von Manganooxalat, 10, a, Fig. 15.

von Nitraten angewendet werden. Der Stickstoff derselben wird als Ammoniak ausgetrieben, wenn man mit der Natronlauge feine Feilspäne von Zink zusetzt. Man erreicht damit denselben Grad von Empfindlichkeit, wie mit der Reduktion zu Nitrit. Hat man das Ammoniak abdestilliert, so können dieselben Reagentien, wie für Kalium (1, a, b, c) in Anwendung kommen. Meistens wird man dem Platinichlorid den Vorzug geben. Die Krystalle des Ammoniumchloroplatinats gleichen in jeder Hinsicht denen der Kaliumverbindung (1, a).

Freies Ammoniak kann neben gebundenem mittelst Palladonitrat oder Palladochlorid nachgewiesen werden. Es entstehen zunächst farblose leicht lösliche Salze des Palladodiammoniums. Die Endreaktion — Auskrystallisieren des charakteristischen Chlorids von Palladoammonium — wird durch gelindes Erwärmen mit einem kleinen Übermafs von Salzsäure herbeigeführt. Weitere Einzelnheiten unter 29, b und in Mikroch. Anal. org. Verbind., Heft IV, 1, e.

c. Die meisten Cyanide können durch Erhitzen mit einer konzentrierten Lösung von Kaliumhydroxyd zerlegt werden. In diesem Fall genügt es, die stark alkalische Flüssigkeit mit einer Mischung von Ferro- und Ferrichlorid zu erwärmen. Man darf nicht viel von dem Reagens zusetzen, um nicht zu Ende der Reaktion eine durch Ferrichlorid gelb gefärbte Flüssigkeit zu erhalten, auch mufs die Flüssigkeit nach dem Zusatz der Eisensalze stark alkalisch bleiben. Nach dem Erwärmen wird, ohne dabei den Niederschlag aufzurühren, ein Übermafs von Salzsäure zugefügt. In dem Mafse wie sich das Eisenhydroxyd löst, kommen nun die blauen Flocken der Cyanverbindung zum Vorschein. Merkuricyanid erfordert Reduktion auf blankem Eisen unter Zusatz von starker Kalilauge; Berührung mit metallischem Platin wirkt hierbei beschleunigend.

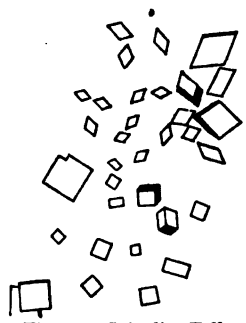

Fig. 71. Chinolin, Fällung mit Kaliumferrocyanid. 60 : 1.

Für den Nachweis löslicher Ferricyanide verdient Benzidinchlorhydrat den Vorzug vor Ferrosalzen, die bei mikrochemischen Versuchen leicht Ferrocyan mit Ferricyan verwechseln lassen können. Ein störendes Übermafs starker Säuren wird durch Natriumacetat unschädlich gemacht. Die normale Ferricyanverbindung des Benzidins bildet hellblaue, aus sehr kleinen Nadeln zusammengesetzte Flocken, die saure gröfsere graugelbe Blättchen und Scheibchen, die

um ein Beträchtliches löslicher sind. Ist freie Salzsäure zulässig, so können Ferro- und Ferricyankalium neben einander, ohne Abziehen oder Filtrieren nachgewiesen werden. Man setze zunächst in den mit Salzsäure angesäuerten Probetropfen ein winziges Tröpfchen Chinolin, wodurch langsam das Kaliumferrocyanid als Doppelsalz in Gestalt gelbbrauner Rechtecke und Rauten (50 μ) abgeschieden wird (Organ. Verbind., Heft III, 15 b), und füge sodann an einer anderen Stelle des Probetropfens ein wenig Benzidinchlorhydrat, in heifsem Wasser gelöst, und eine gröfsere Menge von Natriumacetat zu. Hier erhält man alsdann die Ferricyanverbindung des Benzidins, in Gestalt hellblauer Flocken und Scheibchen.

54. Schwefel.

a. Fällung als Calciumsulfat, $CaSO_4 + 2\,H_2O$. Grenze: 0,2 μg Schwefel.

b. Fällung als Caesiumalaun, $Cs_2SO_4 . Al_2(SO_4)_3 + 2\,H_2O$. Grenze: 0,12 μg Schwefel.

c. Fällung als Bleisulfat, $PbSO_4$. Grenze: 0,006 μg Schwefel.

d. Nachweis freier Schwefelsäure.

e. Nachweis von freiem Schwefel.

a. Sulfide müssen mit Natriumkarbonat und Salpeter, unlösliche Sulfate mit Natriumkarbonat geschmolzen, die Schmelze mit Wasser ausgezogen und die Lösung vor dem Zusetzen der Reagentien schwach sauer gemacht werden. Ein Übelstand dieses Verfahrens ist die Einführung einer ansehnlichen Quantität von Alkalisalzen; sollen dieselben bei der Untersuchung von Sulfiden oder von schwefelhaltigen Metallen vermieden werden, so kann man in vielen Fällen durch Anwendung von rauchender Salpetersäure zum Ziel gelangen. Bei Anwendung von Salpetersäure ist man nicht immer gegen das Entweichen von Schwefelwasserstoff gesichert, dagegen scheint eine Lösung von Brom in Salzsäure ein einwurfsfreies Lösungsmittel zu sein. Die Fällung

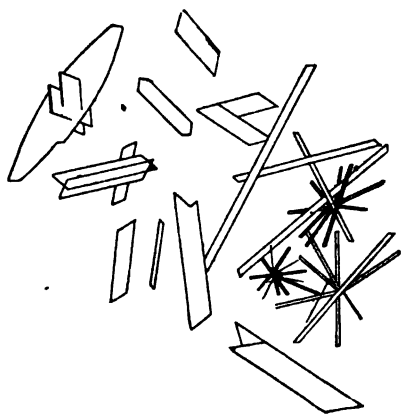

Fig. 72. Calciumsulfat. Vgr. 200.

von Calciumsulfat (21, a) wird durch freie Salzsäure stark beeinträchtigt und die Krystalle fallen dünn und nadelförmig aus. Weniger schädlich ist Salpetersäure, am wenigsten Essigsäure. Man verwendet deshalb Calciumacetat als Reagens und läfst, wenn die Reaktion ausbleibt, oder wenn nadelförmige Krystalle auftreten, einen Zusatz von Ammoniumacetat folgen. Normale Krystalle von Gips haben eine Länge von 40—60 μ und die Form schiefer Prismen oder Schwalbenschwanz-Zwillinge. Die Grenze sofortiger Reaktion liegt bei einer Verdünnung von 1 Teil Na_2SO_4 auf 400 Teile Wasser. Ist man genötigt, stark zu konzentrieren, so können grofse Mengen von Alkalisalzen störend werden. Über den störenden Einfluſs von Ferrichlorid s. 21, a.

b. Die Prüfung auf Schwefelsäure mittelst Caesiumchlorid und Aluminiumnitrat ist umständlicher als die Reaktion a, dafür giebt sie gröfsere Krystalle und weiter gehende Empfindlichkeit. Ihre Überlegenheit macht sich vor allem in verdünnten und stark mit Alkalisalzen beladenen Lösungen geltend; sie ist nicht durch einen höheren Grad von Schwerlöslichkeit oder Krystallisationsfähigkeit bedingt, da die Grenze sofortiger Reaktion auch hier bei 400facher Verdünnung des Na_2SO_4 gefunden wird, sie ist vielmehr eine Folge der Gröfse und der charakteristischen Form, welche die Krystalle des Caesiumalauns sogleich ins Auge fallen läfst. Im übrigen s. 42, a.

c. Für sehr verdünnte und verunreinigte Lösungen ist Fällung mit Bleiacetat zu empfehlen. Hier wird die Grenze sofortiger Reaktion bei 40,000facher Verdünnung von Na_2SO_4 erreicht. Diese Reaktion ist etwas umständlich und erfordert 300fache Vergröfserung und einen geübten Beobachter. Dennoch ist sie wertvoll wegen ihrer grofsen Empfindlichkeit und wegen ihrer Anwendbarkeit in Gegenwart starker Säuren.

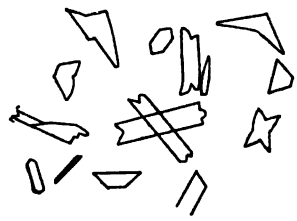

Fig. 78. Benzidinsulfat. 180 : 1.

Will man anorganische Reagentien vermeiden, so empfiehlt sich die Fällung mit Benzidinchlorhydrat. Benzidinsulfat krystallisiert in farblosen Nadeln und Blättchen (50—150 μ) mit gerader Auslöschung und starker positiver Doppelbrechung. Freie Essigsäure ist unschädlich. Grenze: 0,018 μg S.

d. Aus einer heifsen Lösung von Chininchlorhydrat wird durch

ein Übermafs von Jod, in Kaliumjodid gelöst, amorphes Chininperjodid gefällt und, nach flüchtigem Auswaschen, mittelst Alkohol als dünner hellbrauner Überzug auf dem Objektträger ausgebreitet. Auf diesen Überzug bringt man in einem Wassertropfen ein wenig Chininchlorhydrat, Kaliumjodid und ein Tröpfchen der zu untersuchenden Lösung und bedeckt mit einem Uhrgläschen. Normales Natrium- und Ammoniumsulfat bringen unter diesen Umständen sehr langsam winzige farblose Nädelchen hervor; ist freie Schwefelsäure zugegen, so entstehen in ungefähr 10 Minuten metallisch glänzende Blättchen und Rosetten von Herapathit, in durchgehendem Licht karmoisinrot, aufserordentlich stark dichroitisch, von farblos zu rotviolet und schwarz. Auf einem Umwege erreicht man denselben Zweck, indem man dem Probetropfen ein neutral reagierendes Nitrat zusetzt und die frei gemachte Salpetersäure nach 53, a mittelst Bariumacetat festlegt.

e. Verwendet man Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel, so hat man sich zu überzeugen, dafs derselbe ohne Rückstand verdunstet. Andernfalls ist man genötigt zu Tetrachlorkohlenstoff oder zu Benzen zu greifen, die weniger Schwefel lösen und sich gern auf dem Glase ausbreiten. Hat man Benzen gewählt, so ist Erwärmen des Glases rings um den Tropfen zu empfehlen; man erhält mit diesem Kunstgriff gut entwickelte Krystalle, auf kleinem Raume angehäuft. Schwefelkohlenstoff giebt häufig verworrene Krystallisation; man setze deshalb der auszuziehenden Substanz zunächst Benzen und hiernach Schwefelkohlenstoff zu, von letzterem nicht mehr als nötig, um den Schwefel in Lösung zu bringen. Nach völligem Verdunsten der Lösungsmittel findet man: 1. Tröpfchen, teils flüssig, teils krystallinisch erstarrt; 2. gelbliche rhombische Pyramiden von α S, sehr stark polarisierend, meist Weifs höherer Ordnungen zeigend; 3. dünne, perlmutterglänzende Leisten von β S, anfangs farblos, später graulich und etwas trübe, mit lebhaften Farben polarisierend. An ihnen wurden sehr verschiedene Auslöschungswinkel gefunden, von 0^0 bis 41^0, es kam selbst vor, dafs sich die Auslöschungsrichtung vom Ende gegen die Mitte eines Krystalls änderte, vielleicht infolge allmählicher Umwandlung zu α S. Mit Schwefelkohlenstoff (ohne Benzen) wurden keine prismatischen Krystalle erhalten. Die Reaktion empfiehlt sich durch reinlichen und schnellen Verlauf. Zumal bei Untersuchung von Erzen leistet sie vortreffliche Dienste.

55. Selen.

a. Reduktion von Selendioxyd mittelst Magnesium. Grenze: 0,1 μg Selen.

b. Reduktion mittelst Stannochlorid. Grenze: 0,5 μg Selen.

c. Fällung als Selenjodid, SeJ_4. Grenze: 1 μg Selen.

a. Reduktion einer Lösung von Selendioxyd mittelst einer wässerigen Lösung von Schwefeldioxyd erfordert viel Zeit und führt zu starker Verdünnung. Streng giebt dem entsprechend einen sehr niedrigen Grenzwert an — 20 μg Selen. Durch Anwendung von Zink oder Magnesium als Reduktionsmittel von Lösungen, die ein wenig freie Essigsäure enthalten, kann die Empfindlichkeit um mehr als das hundertfache gesteigert werden. Der hohe Grad von Empfindlichkeit ist überraschend, da das Endprodukt der Reaktion ein Element ist, nicht eine Verbindung von grofsem Molekularvolumen, wie in den Fällen von Doppelphosphaten und Tripelnitriten. Die Ursache ist wesentlich in dem Umstand zu suchen, dafs zusammenhängende Krusten oder Abformungen von Selen um die Metallspäne gebildet werden. Nach einigen Minuten kann das überschüssige Metall durch Salzsäure aufgelöst werden, es bleiben dann rote durchscheinende Hohlkörper zurück. Enthält der Probetropfen weniger als 0,02% Selen, so entstehen nur rote Flocken.

b. Stannochlorid reduziert Selen aus Lösungen, die viel freie Salzsäure enthalten, jedoch wird unter diesen Umständen kaum ein Viertel der Empfindlichkeit von Reaktion a erreicht. Die Reaktion ist demungeachtet von Wert wegen ihres schnellen Verlaufs und der charakteristischen hochroten Farbe des pulverigen Niederschlages.

c. Aus demselben Grunde verdient die Fällung mit Kaliumjodid beachtet zu werden. In Lösungen von Seleniaten entsteht kein Niederschlag, es sei denn, dafs sie zuvor mit Salzsäure erhitzt worden sind. Ebenso erfolgt keine Fällung in neutralen oder mit Essigsäure angesäuerten Lösungen von Selendioxyd. Auf Zusatz von Salzsäure färbt die Flüssigkeit sich gelb, als ob Wismut zugegen wäre; ein rauchiger Anflug breitet sich vom Rande nach der Mitte aus und nach kurzer Zeit bildet sich ein pulveriger bräunlich roter Niederschlag von Selentetrajodid. Derselbe ist flüchtiger als ein Niederschlag von reinem Selen; Sublimate von beiden Substanzen sind nach dem Ansehen nicht zu unterscheiden. Mit einem Übermafs von

Kalium- oder Natriumjodid entstehen in salzsauren Lösungen von Selendioxyd orangerote bis blutrote Leisten und Tafeln, welche mit Antimonjodid verwechselt werden können. Sie werden durch Wasser unter Abscheidung von rotem Selentetrajodid zersetzt.

Wenn etwas gröfsere Quantitäten (20 μg Se und darüber) zur Verfügung stehen, so ist es ganz thunlich, aus Selenschlamm und aus stark verunreinigten Niederschlägen von Selen oder Selentetrajodid das Selen auf dem Wege der Sublimation abzuscheiden. Das Erhitzen geschieht auf einem schmalen Streifen Blech oder auf einem platt geschlagenen Draht; zum Auffangen dient ein Deckglas, welches nicht gekühlt zu werden braucht und in der Pinzette über den Draht gebracht wird. Behufs weiterer Prüfung löst man einen Teil des Sublimats mittelst Salzsäure und Kaliumchlorat und fällt nach 55, b.

Selensäure und lösliche Seleniate reagieren auf Lösungen von Calciumsalzen in derselben Weise wie lösliche Sulfate. Die Krystalle von $CaSeO_4 + 2\,H_2O$ werden durch Salzsäure erst nach wiederholtem Abdampfen zersetzt.

56. Tellur.

a. Reduktion von Tellurdioxyd mittelst Magnesium. Grenze: 6 μg Tellur.

b. Fällung als Caesiumchlorotellurit, Cs_2TeCl_6. Grenze: 0,3 μg Tellur.

c. Fällung als Tellurjodid, TeJ_4. Grenze: 0,6 μg Tellur.

a. Die Reduktion von Tellurdioxyd mittelst Schwefeldioxyd[1]) leidet an denselben Übelständen, wie die des Selendioxyds. Reduktion mittelst Zink oder Magnesium liefert dünne Häutchen, welche das Licht mit dunkel graubrauner Farbe durchlassen. Selen kann sich in diesen Häutchen verstecken, in beträchtlicher Menge, und kann auch nicht durch Sublimation daraus abgeschieden werden. Andererseits kann Tellur durch Arsen verdeckt werden.

b. Aus nicht allzu verdünnten Lösungen von Tellurdioxyd in Salzsäure setzen sich nach Zufügung von Caesiumchlorid citrongelbe durchsichtige Oktaëder (10—30 μ) von Caesiumchlorotellurit ab. Sie zeigen schwächere Lichtbrechung als das Chloroplatinat und werden durch Wasser zersetzt. Von Chlorostannat und Chloroplatinat sind

1) Haushofer, Mikrosk. Reaktion. S. 124.

sie aufserdem durch ihr Verhalten gegen Kaliumjodid zu unterscheiden: Chlorostannat wird gelb gefärbt, Chloroplatinat wird langsam dunkel gefärbt, Chlorotellurit färbt sich augenblicklich schwarzbraun. An freier Luft werden Krystalle von Caesiumchlorotellurit durch Wasseranziehung trübe; auch lassen sie sich nicht aus Wasser umkrystallisieren, dagegen geht das Konzentrieren und Umkrystallisieren leicht von statten, wenn ziemlich viel Salzsäure zugesetzt wurde.

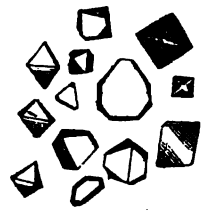

Fig. 74. Caesiumchlorotellurit. Vgr. 130.

c. In alkalischen Lösungen von Tellurdioxyd bringt Kaliumjodid keine Veränderung hervor. Salzsäure färbt solche Lösungen, denen wenig Kaliumjodid beigemischt war, gelb, und unter dem Konzentrieren entsteht ein brauner, metallisch glänzender Randsaum, dessen Farbe bei dem Trocknen in Schwarz übergeht. Mit mehr Kaliumjodid erhält man eine braune Flüssigkeit, aus welcher sich dunkle Rauten, sechsseitige Körner und Stäbchen (10—20 μ) absetzen, die in auffallendem Licht rotbraun erscheinen. Wahrscheinlich sind es Krystalle des Tetrajodids TeJ_4. In Gegenwart von Wismut verliert diese Reaktion ihren Wert. Ist Selen neben Tellur zugegen, so setzt sich zuerst Tellurjodid ab, später, nach gelindem Erwärmen, ein roter Saum von Selenjodid. Kleinere Mengen von Selen können sich der sofortigen Wahrnehmung entziehen. Um dieselben aufzufinden wäscht man den Niederschlag mit einigen Tropfen Wasser, trocknet denselben und unterwirft ihn der Sublimation. Man erhält ein Sublimat von fast reinem Selenjodid, da die Tellurverbindung zur Verflüchtigung einer ungleich höheren Temperatur bedarf.

57. Molybdän.

a. Fällung als Ammoniumphosphomolybdat, $(NH_4)_3PO_4 . 10MoO_3 + 3H_2O$. Grenze: 0,1 μg Molybdän.

b. Fällung als Thallomolybdat, Tl_2MoO_4. Grenze: 0,033 μg Molybdän.

a. Über Ammoniumphosphomolybdat s. 52, b; über Kaliumphosphomolybdat s. 1, b. Da die Phosphomolybdate in einem Übermafs der Phosphate von Alkalimetallen löslich sind, ist besondere Vorsicht vonnöten, um nicht mehr als das erforderliche Minimum von Natriumphosphat in den Probetropfen zu bringen. Aufser den beiden

soeben genannten Phosphomolybdaten kommt noch das Thallophosphomolybdat in Betracht. Seine Krystallkörner sind kleiner als die des Ammoniumphosphomolybdats, dunkelgelb, am Glase haftend, deshalb geeignet zur Abscheidung und Anhäufung von Molybdänsäure, und nach Belieben in die unter b zu beschreibende Verbindung überzuführen. Ein Niederschlag von ähnlichem Aussehen entsteht, wenn Thallomolybdat mit Salpetersäure erwärmt wird. Derselbe scheint ein Thallimolybdat zu sein, analog den Silicomolybdaten, und zwar je nach Umständen Kaliumthallimolybdat oder Thallothallimolybdat.

b. Aus Lösungen von Molybdänsäure, die ein kleines Übermafs von Kalium- oder Natriumhydroxyd enthalten, scheiden sich auf Zusatz eines Körnchens von Thallonitrat glitzernde, farblose oder sehr blafs gelbliche sechsseitige Blättchen ab (30—60 μ) oft so dünn, dafs sie in auffallendem Licht lebhafte Interferenzfarben zeigen. Bisweilen entstehen auch zierliche gegitterte sechsstrahlige Sterne, deren Stäbchen sich unter Winkeln von 60° und 120° durchkreuzen. Es sind Krystalle des zuerst von Öttinger (Ztschr. f. Chem. u. Pharm. 1864, 440) beschriebenen Thallomolybdats. Tl_2MoO_4. Am schönsten erhält man sie durch Eintragen von festem Thallonitrat in eine gelinde erwärmte Lösung, welche etwa 0,1 % MoO_3 und einen kleinen Überschufs von NaOH enthält. Sie setzen sich dann zunächst als ein dichter Bart um die Körner von Thallonitrat und können bis zu 200 μ wachsen. In heifsem Wasser lösen sie sich ziemlich leicht, gewinnen aber nicht durch Umkrystallisieren. Durch Salpetersäure werden sie schnell zersetzt und gelöst. Erhitzen der sauren Flüssigkeit hat das Entstehen des gelben Niederschlages zur Folge, welcher unter a als Thallothallimolybdat erwähnt wurde. Auf Zusatz von Natriumphosphat fällt aus derselben gelbes Thallophosphomolybdat nieder. Andererseits wird Thallomolybdat gebildet, wenn zu Thallophosphomolybdat Natriumhydroxyd gebracht wird. Die Grenze sofortiger Abscheidung des Thallomolybdats liegt bei 5000facher Verdünnung der Molybdänsäure.

Fig. 75. Thallomolybdat. Vgr. 130.

Bleiacetat giebt in alkalischen Lösungen von Molybdänsäure eine ähnliche, jedoch viel weniger auffallende Reaktion. Aus sauren Lösungen fällt es quadratische Täfelchen des tetragonalen Systems, die in Ermangelung besserer Reaktionen Verwendung finden könnten.

Dasselbe gilt von der karmoisinroten Färbung, welche in sauren

Lösungen von Molybdänsäure durch lösliche Sulfocyanate und metallisches Zink hervorgebracht werden kann. Sie ist bei schwacher Vergrößerung gut wahrzunehmen und kann von Nutzen sein, um Molybdänsäure neben Wolframsäure zu erkennen.

58. Wolfram.

a. Fällung als Wolframsäure, WO_3. Grenze: 1,6 μg Wolfram.

b. Fällung als Ammoniumphosphowolframiat, $(NH_4)_3PO_4 . 10\,WO_3 + 3\,H_2O$. Grenze: 0,12 μg Wolfram.

c. Fällung als Thallowolframiat, Tl_2WO_4. Grenze: 0,08 μg Wolfram.

a. Die charakteristische Gelbfärbung der Wolframsäure tritt am stärksten auf, wenn das weiße Hydrat derselben mit starker Salzsäure erwärmt wird. Wesentliche Bedingungen sind: Erhitzen bis nahe an 100° und kompakte Beschaffenheit des Niederschlages. Leichte Flocken und feiner Staub nehmen nur einen schwachen Stich ins Gelb an. Aus diesem Grunde gelingt der Versuch nicht mit weniger als 10 μg Wolframsäure. Die Struktur scheint nicht durch die Änderung der Farbe beeinflußt zu werden. Der Niederschlag ist flockig, aus winzigen Körnern zusammengesetzt. Man hat hierauf zu achten, um nicht durch Silicomolybdate und ähnliche Verbindungen irre geleitet zu werden. Gelingt es nicht, die Gelbfärbung zu erzielen, so ist der Unterschied der Löslichkeit von Wolframsäure und Molybdänsäure in Salpetersäure zur Isolierung und Erkennung der Wolframsäure zu benutzen. Auf diesem Wege lassen sich noch 2 μg Wolframsäure abscheiden. Das Auftreten farbloser Rauten ist sauren Wolframiaten zuzuschreiben; man hat alsdann das Erwärmen mit starker Säure fortzusetzen. Nach dem Abdampfen bis auf einen geringen Rest wird Molybdänsäure durch wiederholtes Ausziehen mit warmer verdünnter Salpetersäure entfernt.

b. Die Krystalle des Ammonium- und Kaliumphosphowolframiats haben die Größe und Form von Krystallen der Phosphomolybdate, sie unterscheiden sich von ihnen durch ihre Farblosigkeit. In Lösungen, welche Wolfram und Molybdän enthalten, entstehen Mischkrystalle, deren Farbe, je nach dem Verhältnis von Wolfram und Molybdän, mehr oder weniger gelb ausfällt. In Betreff des Verfahrens, welches bei der Fällung einzuhalten ist, kann auf 57, a verwiesen werden.

c. Die Fällung ist in derselben Weise auszuführen, wie für Thallomolybdat (57, b). Thallowolframiat ist weniger schwer löslich als die entsprechende Molybdänverbindung; man hat demzufolge länger auf das Erscheinen der Krystalle zu warten, kann aber auch nach dem Zusatz von Thallonitrat mit mehr Aussicht auf Erfolg konzentrieren, und erhält bisweilen Krystalle von mehr als 400 μ. Ihre Form und optischen Eigenschaften stimmen mit denen des Thallomolybdats überein. Durch Salpetersäure werden sie zersetzt, es scheidet sich feinkörnige hydratische Wolframsäure ab; wird jetzt Natriumphosphat zugefügt, so entstehen farblose Krystallkörner von Phosphowolframiat. Umgekehrt wird Thallophosphowolframiat durch Natriumhydroxyd in irisierende Blättchen von Thallowolframiat verwandelt.

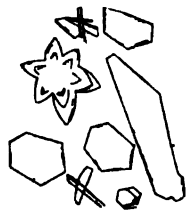

Fig. 76. Thallowolframiat. Vgr. 60.

Die von Haushofer vorgeschlagenen Wolframiate von Barium und Calcium bilden kleine und unvollkommene Krystalle. Besser krystallisiert das Ammoniumwolframiat, in Glühhitze hinterläfst es einen charakteristischen bläulichen Rückstand. Jedoch bedarf man zu diesem Versuch so viel Substanz, — mindestens 100 μg Wolframsäure, — dafs hier kaum von mikrochemischer Reaktion die Rede sein kann.

59. Uran.

a. Fällung als Natrium-Uranylacetat, $NaC_2H_3O_2 . UO_2(C_2H_3O_2)_2$. Grenze: 0,6 μg Uran.

b. Fällung als Thallo-Uranylkarbonat, $(Tl_2CO_3)_2 . UO_2CO_3$. Grenze: 0,1 μg Uran.

a. Beschreibung und Abbildung der Krystalle des Natrium-Uranylacetats unter 2, a. Als Reagens dient Natriumacetat. Vor dem Zufügen des Reagens müssen starke Säuren soweit thunlich entfernt und im Notfall durch Zusatz von Ammoniumacetat unschädlich gemacht werden, dabei bedenke man jedoch, dafs auch gröfsere Mengen von Ammoniumsalzen die Reaktion verhindern können. Die oben angegebene Empfindlichkeit wird nur dann erreicht, wenn Verdunsten bis nahe zur Trocknis statthaft ist. Die Grenze sofortiger Reaktion liegt bei einer Verdünnung des Uranylacetats im Verhältnis 1 : 150.

b. Der Niederschlag, welchen Ammoniak in Lösungen von Uranylsalzen hervorbringt, löst sich leicht in einer konzentrierten Auflösung

von Ammoniumkarbonat. Bringt man in die ammoniakalische Lösung ein Körnchen Thallonitrat, so bedeckt dasselbe sich mit kurzen spiessigen Krystallen und verbreitet in gröfserem Abstande um sich her klare scharf ausgebildete Rauten (30—70 μ) von blafsgelber Farbe, mit Winkeln von 80° und 100°, dazwischen Sechsecke mit Winkeln von 100° und 130°. Die Krystalle zeigen starke positive Doppelbrechung mit Auslöschung in der Richtung des gröfsten Durchmessers. — Diese Reaktion verträgt viel weiter gehende Verdünnung als die vorhergehende; sie kommt mit genügender Deutlichkeit bei 5000facher Verdünnung des Uranylacetats zum Vorschein. Durch Umkrystallisieren wird sie in der Regel nicht verbessert, dagegen ist gelindes Erwärmen und schnelles Abkühlen nach Zusatz des Reagens zu empfehlen. Als Kontrole kann Färbung mit Kaliumferrocyanid und Essigsäure angewendet werden. Die Krystalle werden dabei zerstört, an ihre Stelle kommen rotbraune Körner. Hat man Ursache, die Anwesenheit von Kupfer vorauszusetzen, so mufs Natriumkarbonat statt des Ammoniumkarbonats als Lösungsmittel angewendet werden. Die Reaktion verläuft damit in derselben Weise doch fallen die Krystalle kleiner und weniger vollkommen aus.

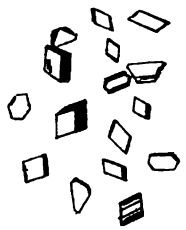

Fig. 77. Thallo-Uranylkarbonat. Vgr. 300.

60. Chlor.

a. Fällung als Thallochlorid, TlCl. Grenze: 0,1 μg Chlor.

b. Fällung als Silberchlorid, AgCl. Grenze: 0,05 μg Chlor.

c. Fällung als Thallochloroplatinat, Tl_2PtCl_6. Grenze: 0,004 μg Chlor.

d. Fällung als Kaliumchloroplatinat, K_2PtCl_6. Grenze: 0,7 μg Chlor.

e. Nachweis von Perchloraten.

a. Farblose, stark lichtbrechende Würfel (10—15 μ), im einzelnen beschrieben unter 6, a. Gelingt der Versuch nicht, so kann die Empfindlichkeit durch ein wenig Platinisulfat auf das hundertfache gesteigert werden (s. 60, c). Bei Anwendung von Bleisalzen (22, a) an Stelle von Thallonitrat geht die Grenze auf 0,5 μg Chlor zurück. Zudem sind die Würfel des Thallochlorids charakteristischer als die Spiefse des Bleichlorids.

b. Als Lösungsmittel für Silberchlorid benutzt Haushofer Am-

moniak, Streng verwendet heifse Salzsäure. Die Anwendung von Salzsäure kann für einige Trennungen vorteilhaft sein; im ganzen ist Ammoniak vorzuziehen. Vgl. 7, a.

c. Als Reagens für diese und für die nächstfolgende Reaktion dient eine Lösung von Platinisulfat. Sie ist mit Behutsamkeit anzuwenden, um das Resultat nicht durch Krystallisation von Platinidoppelsulfaten zu trüben. Am besten wird zuerst die Reaktion a versucht, und danach, wenn nötig, eine Spur Platinisulfat zugesetzt. Die Krystalle, welche bei dieser überaus empfindlichen Reaktion entstehen (6, c) sind noch kleiner, als die Krystalle von Silberchlorid, aber dennoch gut ausgebildet.

d. Als Reagentien dienen Platinisulfat und Kaliumsulfat oder Salpeter. Auch hier hat man sich vor einem Übermafs, zumal von Platinisulfat, zu hüten, um nicht dicke bräunliche Prismen von Kalium-Platinisulfat zu erhalten. Diese Reaktion bleibt an Empfindlichkeit hinter der Reaktion a zurück, dafür werden die grofsen gelben Oktaëder von Kaliumchloroplatinat nicht leicht durch andere Krystalle verdeckt. Den gröfsten Wert erhält die Reaktion durch die Möglichkeit, mit ihrer Hilfe die drei Halogene, Chlor, Brom und Jod neben einander zu erkennen.

e. In einer kalt gesättigten Lösung von Kaliumperchlorat bringt Rubidiumchlorid sogleich einen krystallinischen Niederschlag hervor. In derselben Weise reagiert es gegen freie Perchlorsäure. Die rhombischen Täfelchen des Rubidiumperchlorats sind isomorph mit dem entsprechenden Permanganat, so dafs letzteres hier als färbendes Reagens dienen kann. Man setze vor dem Rubidiumchlorid so viel Kaliumpermanganat zu, dafs der Probetropfen blass rosenrot gefärbt wird, alsdann wird man bei Anwesenheit von Perchlorat stark weinrot gefärbte Krystalle erhalten. Wenn die Menge des Perchlorats klein ist, so fallen die Krystalle dunkelrot aus, wird alsdann ein Tropfen der Probeflüssigkeit und mehr Rubidiumchlorid zugefügt, so erhält man blafsrote Krystalle mit dunkelroten Kernen. Ist kein Perchlorat zugegen, so schiefsen unter dem Eintrocknen prismatische Krystalle von Rubidiumpermanganat an, die auch bei mikroskopischer Kleinheit nicht rot, sondern schwarz erscheinen. Sehr geringe Mengen von Perchlorat (in Chilesalpeter weniger als 1 Prozent) findet man durch vorbereitende wiederholte Fällung warmer Lösungen mit Alkohol, wobei das Perchlorat sich in der Mutterlauge anhäuft.

Chlorat pflegt die gefärbten Kryställchen von Perchlorat symmetrisch zu umhüllen. Gröfstenteils bleibt es in Lösung und kann durch vorsichtiges Schmelzen zu Perchlorat umgesetzt werden.

61. Brom.

a. Fällung als Thallobromid, TlBr. Grenze: 0,16 μg Brom.

b. Fällung als Silberbromid, AgBr. Grenze: 0,05 μg Brom.

c. Fällung als Thallobromoplatinat, Tl_2PtBr_6. Grenze: 0,006 μg Brom.

d. Fällung als Kaliumbromoplatinat, K_2PtBr_6. Grenze: 0,24 μg Brom.

e. Fällung als Thallobromoaurat, $TlAuBr_4$. Grenze: 0,7 μg Brom.

f. Bildung von Bromamylum. Grenze: 2 μg Brom.

a. Die würfelförmigen Krystalle von Thallobromid (4 μ) sind kleiner als die des Chlorids, denen sie übrigens durchaus ähnlich sehen. Sie sind weniger löslich, können indessen noch aus heifsem Wasser umkrystallisiert werden. Bleibromid ist unter dem Mikroskop nicht von dem Chlorid zu unterscheiden.

b. Silberbromid gleicht dem Chlorid, bis auf seine geringere Löslichkeit in Ammoniak. Die Krystallisation fällt dem entsprechend spärlicher aus, und die einzelnen Krystalle nur halb so grofs.

c. Sehr kleine Krystalle, die zu deutlicher Wahrnehmung 400 fache Vergröfserung erfordern, sind übrigens nicht von Krystallen des Chloroplatinats zu unterscheiden.

d. Kaliumbromoplatinat hat eine orangerote Farbe. Es gelangt vor dem Chloroplatinat zur Krystallisation. Letzteres kommt vorwiegend am Rande, ersteres in der Mitte des Probetropfens zum Vorschein. Man hat dieselben Vorsichtsmafsregeln in acht zu nehmen wie unter 60, d. Um sogleich Krystalle abzusetzen, mufs der Probetropfen mindestens 0,3 % Kaliumbromid enthalten.

e. Wird zu einer Lösung, die ungefähr 1 % Kaliumbromid enthält, Goldchlorid und Thallonitrat gefügt, so fällt ein orangerotes Krystallpulver von Thallobromoaurat nieder. Dasselbe löst sich bei gelindem Erwärmen und krystallisiert nach dem Erkalten am Rande des Tropfens in dicken orangeroten Prismen mit schiefer Endfläche (86°). Auslöschungswinkel = 10°, Doppelbrechung sehr stark, negativ. Im Gegensatz zu dem Chloroaurat starker Dichroismus; Schwingungen parallel den Längskanten blafsgelb, senkrecht zu den Längskanten

rotbraun. Für das Gelingen der Reaktion ist es von Wichtigkeit, möglichst wenig Salpetersäure in dem Probetropfen zu haben, und das Erwärmen nicht weiter zu treiben, als unumgänglich nötig, da sonst Thallichlorid gebildet wird, welches in farblosen hexagonalen Blättchen krystallisiert. Auch mufs das Quantum Goldchlorid der erwarteten Quantität Brom angepafst sein; anderenfalls würde zu viel Chloroaurat entstehen. Man kann bis zu einem Gehalt von 0,3% Kaliumbromid auf sofortige Reaktion rechnen.

f. Die gelbe Farbe, welche freies Brom auf Stärkekörnern hervorbringt, bietet ein bequemes, aber nicht besonders empfindliches Mittel zur Auffindung von Brom und von löslichen Bromiden. Man setzt dem Probetropfen eine Spur Chlornatrium zu, ferner ein wenig Schwefelsäure, einige Stärkekörner (nicht mehr, als an der Spitze eines trockenen Platindrahts hängen bleiben) und schliefslich ein wenig Kaliumnitrit. Ist weniger als 0,2% Kaliumbromid in Lösung, so mufs der Probetropfen mit einem kurzen Objektträger oder mit einem kleinen Uhrglase bedeckt werden, da alsdann einige Minuten vergehen, bis die Färbung hervortritt, die je nach der Menge des in Freiheit gesetzten Broms von blafsgelb bis orange geht.

62. Jod.

a. Fällung als Thallojodid, TlJ. Grenze: 0,17 μg Jod.

b. Fällung als Silberjodid, AgJ. Grenze: 0,17 μg Jod.

c. Fällung als Palladojodid, PdJ_2. Grenze: 0,1 μg Jod.

d. Fällung als Kaliumjodoplatinat, K_2PtJ_6. Grenze: 0,2 μg Jod.

e. Fällung als Merkurijodid, HgJ_2. Grenze: 0,2 μg Jod.

f. Bildung von Jodamylum. Grenze: 0,17 μg Jod.

a. b. Thallojodid und Silberjodid zeichnen sich durch gelbe Färbung aus, dennoch macht gleichzeitige Fällung die Erkennung von Jod neben viel Brom mit Hilfe derselben mifslich. Man kann im Notfall Thallobromid mit Wasser, Silberbromid mit Ammoniak ausziehen, worin Silberjodid so schwer löslich ist, dafs die Lösung keine erkennbaren Krystalle absetzt. Besser thut man, eine der folgenden Reaktionen heranzuziehen.

c. Das Palladojodid tritt als dunkelbrauner flockiger Niederschlag auf, in Ammoniak und in Kaliumjodid löslich. Behufs weiterer Feststellung kann derselbe in krystallisierbares Palladammoniumjodid (29, a)

umgewandelt werden. Vermutet man die Anwesenheit von löslichen Bromiden, so muſs Palladochlorid an Stelle von Palladonitrat angewendet werden, da das letztgenannte Reagens in nicht allzu verdünnten Lösungen von Bromiden einen rötlich braunen Niederschlag von Palladobromid hervorbringt.

d. Auf Zusatz von Platinisalzen nehmen selbst ziemlich verdünnte Lösungen von Jodiden eine charakteristische weinrote Färbung an, und nach einiger Zeit, schneller bei Erwärmung, fällt schwarzbraunes pulveriges Platinijodid nieder. Ist Kaliumjodid in genügender Menge zugegen, so kann die Fällung von Platinijodid unterbleiben; an seiner Stelle treten dann graphitfarbene Oktaëder von Kaliumjodoplatinat auf, von Gröſse mit denen des Chloroplatinats und Bromoplatinats übereinstimmend. Aus einer Lösung, welche Jodid neben Bromid und Chlorid enthält, wird durch einen kleinen Zusatz von Platinisulfat und Salpeter zuerst Jodoplatinat abgeschieden. Durch weiteren Zusatz von Platinisulfat können die orangefarbenen Oktaëder des Bromoplatinats und zuletzt lichtgelbe Krystalle von Chloroplatinat zum Vorschein gebracht werden. Anfangs mischt man und bedeckt mit einem Uhrgläschen, später, wenn Kryställchen von Bromoplatinat erschienen sind, mischt man nicht und läſst unbedeckt. Ist nicht zu viel Chlorid zugegen, so häuft sich das Chloroplatinat an der Einsatzstelle an. Nicht selten erhält man schöne und charakteristische Umhüllungen, derart, daſs ein schwarzer Kern von Jodoplatinat in einer roten Hülle von Bromoplatinat und diese wiederum in gelbem Chloroplatinat steckt. Man hüte sich bei diesem Versuch, der etwa 20 Minuten erfordert, vor Übereilung. Die Grenze sofortiger Krystallisation von Kaliumjodoplatinat wird bei einer Verdünnung des Kaliumjodids im Verhältnis 1 : 800 erreicht.

e. Als Fällungsmittel dient Merkurichlorid, wovon ein Übermaſs nicht schadet. Die Reaktion ist empfindlich und charakteristisch. Da kleine Krystalle von Merkurijodid in durchgehendem Licht schwarz aussehen, versäume man nicht, starke Beleuchtung mit auffallendem Licht anzuwenden. Weitere Einzelheiten unter 25, a.

f. Die Färbung von Stärkekörnern durch freies Jod ist so intensiv, daſs sie gewöhnlich im Laufe einer halben Minute von Blau in Schwarz übergeht. In sehr verdünnten Lösungen nehmen die Stärkekörner eine blasse graublaue Farbe an. Wenn zu viel konzentrierte Schwefelsäure angewendet wurde, hellt sich die Färbung nach einiger Zeit

auf und wird weinrot, infolge einer Veränderung, welche die Stärke durch die Anwesenheit der Schwefelsäure erleidet. Man kann das unter 61, f angegebene Verfahren anwenden, unter Weglassung des Chlorids. Wasserstoffsuperoxyd leistet gute Dienste bei dieser Reaktion; für den Nachweis von Brom ist es nicht geeignet. Handelt es sich um die Auffindung von Jodiden und Bromiden neben weitaus vorherrschenden Chloriden, so verdampfe man zur Trocknis, nötigenfalls, um Chloride von Ca, Mg u. s. w. zu zersetzen, unter Zusatz von Natriumkarbonat, und ziehe mit Alkohol aus. Der Abdampfungsrückstand der alkoholischen Lösung wird in wenig Wasser gelöst und ein Tropfen dieser Lösung mit Platinisulfat geprüft (61, 62, d). Ein zweiter Tropfen dient für die Probe mit Stärke. Wenn wenig Brom vorhanden ist, so kommt nur die Färbung der Jodstärke zum Vorschein, und mufs zerstört werden, um die Reaktion auf Brom sichtbar zu machen. Da indessen Brom später in Freiheit gesetzt wird als Jod, so kann man das erstere in der Flüssigkeit suchen, aus welcher sich Jodstärke abgesetzt hat. Man zieht einen Teil derselben zur Seite und überzeugt sich mit Stärke und Kaliumnitrit ob alles Jod abgeschieden ist. Ist dies der Fall, so läfst man klar ablaufen und prüft mit Stärke, einer Spur Salzsäure und nötigenfalls auch Kaliumnitrit auf Brom. Wird kein Brom gefunden, so kann dasselbe, wenn Chloride zugegen waren, in den Niederschlägen von Jodstärke versteckt sein. Um hierin das Brom zu entdecken, bringt man eine dünne Schicht verdünnte Salzsäure auf die feuchte Jodstärke und fügt ein Körnchen Kaliumchlorat hinzu. In der Nähe des letzteren wird die Stärke gebleicht, oder sie färbt sich, wenn Brom zugegen ist, gelb bis orange. Nach einiger Zeit blafst auch diese Färbung in der nächsten Umgebung des Kaliumchlorats ab, kommt aber in gröfserer Entfernung um so stärker zum Vorschein. Die Prüfung mit Stärke und Kaliumnitrit ist bis zu 5000facher Verdünnung des Kaliumjodids brauchbar.

63. Fluor.

a. Fällung als Natriumfluosilikat, Na_2SiF_6. Grenze: 2 μg Fluor.

b. Fällung als Bariumfluosilikat, $BaSiF_6$. Grenze: 0,7 μg Fluor.

a. Beschreibung und Abbildung der Krystalle von Natriumfluosilikat sind unter 2, a nachzusehen. Die Vorsichtsmafsregeln, welche unter 39, a aufgezählt sind, kommen hier nicht in Betracht.

Unter günstigen Verhältnissen kann man die Reaktion auf einem gefirnifsten Objektträger durchführen. Man setzt Salzsäure zu, löst ein wenig Kieselsäure in dem Probetropfen und prüft, ohne vollständige Auflösung der Kieselsäure abzuwarten, mit Chlornatrium oder mit Natriumacetat. Meistens wird man genötigt sein, mit Schwefelsäure und Kieselsäure aus einem Platinschälchen zu destillieren, um ein Übermafs störender Salze zu beseitigen. Fluorhaltige Silikate, welche von Schwefelsäure nicht angegriffen werden (Topas, Pyknit), müssen durch Schmelzen mit Natriumkarbonat aufgeschlossen werden. Die Schmelze wird mit verdünnter Schwefelsäure nahezu neutralisiert, mit Essigsäure angesäuert und in einem Platinlöffel abgedampft. Der trockene Rückstand wird mit konzentrierter Schwefelsäure befeuchtet, auf 120° erhitzt, wobei ein zweiter Platinlöffel zum Auffangen des Destillats dient. Wenn die Destillation umgangen werden kann, liegt die Grenze der Reaktion bei 0,4 μg Fluor.

b. Die Prüfung mit Bariumsalzen ist bei Anwesenheit von Sulfaten umständlich, übrigens empfiehlt sie sich durch Zuverlässigkeit und Empfindlichkeit. Unter günstigen Verhältnissen liegt die Grenze bei 0,15 μg Fluor. Aus konzentrierten Lösungen krystallisiert das Bariumfluosilikat in Nadeln von 12—20 μ. Wo möglich bringe man den Probetropfen schliefslich auf einen gewöhnlichen Objektträger, um ihn, nötigenfalls nach Zusatz von Wasser, erwärmen zu können. Man erhält alsdann am Rande des Tropfens Stäbchen von 40—70 μ, deren Form und optische Eigenschaften unter 19, b beschrieben sind.

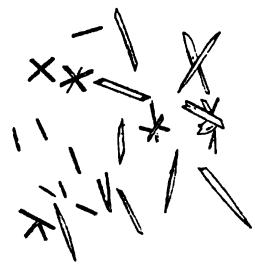

Fig. 78. Bariumfluosilikat. Vgr. 60.

Übersicht der Reaktionen.

Die Zahlen in der zweiten Spalte entsprechen den Laufnummern der Elemente im Text. Die Zahlen neben den Formeln geben die Grenzwerte der Reaktionen, auf das Mikromilligramm (1 μg = 0,001 milligr.) als Einheit bezogen.

Aluminium	42	Fällung als Caesiumalaun: 0,35, mit NH_4F: 0,3.
Antimon	49	Fällung mit CsCl: 0,08; mit $H_2C_2O_4$: 1,0; mit Bariumtartrat: 1,0; als Natriumantimoniat: 0,5.
Arsen	50, 51	Fällung als As_2O_3: 0,14; als $NH_4CaAsO_4 + 6H_2O$: 0,085; als Arsenimolybdat: 0,22.

Barium	19	Fällung als $BaSO_4$: 0,05; als $BaSiF_6$: 0,09; als $BaCrO_4$; 0,08; als Barium-Antimonyltartrat: 0,45.
Beryllium	9	Fällung mit $K_2C_2O_4$: 0,08.
Blei	22	Fällung als $PbCl_2$: 0,3; als PbJ_2: 0,2; als $PbSO_4$: 0,04; als $PbCO_3$: 0,06; als $PbCrO_4$: 0,1; als $Cs_2CuPb(NO_2)_6$: 0,03.
Bor	41	Fällung als KBF_4: 0,2.
Brom	61	Fällung als TlBr: 0,16; als AgBr: 0,05; als Tl_2PtBr_6: 0,006; als K_2PtBr_6: 0,24; als $TlAuBr_4$: 0,7; als Bromstärke: 2,0.
Cadmium	14	Fällung als $CdCO_3$: 0,01; als CdC_2O_4: 0,34; als Doppelsulfocyanat: 1,0; als Ferricyanid: 0,03.
Caesium	4	Fällung als Cs_2SnCl_6: 1,6; als Silicomolybdat: 0,25.
Calcium	21	Fällung als $CaSO_4 + 2H_2O$: 0,04; als Tartrat: 0,03; mit $K_4Fe(CN)_6$: 0,015; mit $H_2C_2O_4$: 0,06.
Cerium	15	Fällung mit Na_2SO_4: 0,02; mit Na_2CO_3: 0,05; mit $H_2C_2O_4$: 0,04; mit $K_4Fe(CN)_6$: 0,1.
Chlor	60	Fällung als TlCl: 0,1; als AgCl: 0,05; als Tl_2PtCl_6: 0,004; als K_2PtCl_6: 0,5.
Chrom	44	Fällung als $Ag_2Cr_2O_7$: 0,025; als $PbCrO_4$: 0,02; als Benzidinchromat: 0,009.
Didym	17	Fällung mit Na_2SO_4: 0,07; mit Na_2CO_3: 0,1; mit $H_2C_2O_4$: 0,1; mit $K_4Fe(CN)_6$: 0,15.
Eisen	43	Fällung mit $K_4Fe(CN)_6$: 0,07; mit NH_4F: 0,2; mit Bariumoxalat: 0,1.
Fluor	63	Fällung als Na_2SiF_6: 2,0; als $BaSiF_6$: 0,7.
Gold	26	Fällung mit Stannochlorid: 2,0; als $TlAuCl_4$: 6,0.
Jod	62	Fällung als TlJ: 0,17; als AgJ: 0,17; als PdJ_2: 0,1; als K_2PtJ_6: 0,2; als HgJ_2: 0,2; als Jodstärke: 0,17.
Iridium	30	Fällung als Rb_2IrCl_6: 0,3.
Kalium	1	Fällung als K_2PtCl_6: 0,5: als Phosphomolybdat: 0,3; als $K_3Bi(SO_4)_3$: 0,2.
Kobalt	11	Fällung als Doppelnitrit: 0,1; als Doppelsulfocyanat: 0,3; als Doppelphosphat: 0,02; als Purpureokobaltchlorid: 0,2.
Kohlenstoff	40	Fällung als $SrCO_3$ oder als $PbCO_3$: 1,0.
Kupfer	23	Fällung als $K_2CuPb(NO_2)_6$: 0,03; mit $K_4Fe(CN)_6$: 0,1; als Doppelsulfocyanat: 0,1; als Cu_2J_2: 0,05.
Lanthan	16	Fällung mit Na_2SO_4: 0,04; mit Na_2CO_3: 0,06; mit $H_2C_2O_4$: 0,06; mit $K_4Fe(CN)_6$: 0,1.
Lithiam	3	Fällung als Li_2CO_3: 0,36; als LiF: 0,25.
Magnesium	8	Fällung als $NH_4MgPO_4 + 6H_2O$: 0,0012.
Mangan	10	Fällung mit $H_2C_2O_4$: 0,5; als Doppelphosphat: 0,3; als MnO_2: 0,2.
Molybdän	57	Fällung als Phosphomolybdat: 0,1; als Tl_2MoO_4: 0,033.

Natrium	2	Fällung als Natrium-Uranylacetat: 0,8; als Na_2SiF_6: 0,16; als $Na_2Bi(SO_4)_2$: 0,04.
Nickel	12	Fällung als $K_2NiPb(NO_2)_6$: 0,008; als $NH_4NiPO_4 + 6H_2O$: 0,01.
Niob	46	Fällung als $NaNbO_3 + 3H_2O$: 0,6.
Osmium	33	Fällung mit CsCl: 0,1; als $K_2OsO_4 + 2H_2O$: 0,1; als $N_4H_{12}OsCl_2$: 0,05.
Palladium	29	Fällung als $N_2PdH_6J_2$: 0,1; als Tl_2PdCl_4: 0,2; als $N_2PdH_6Cl_2$: 0,2; mit NH_4CNS und $TlNO_3$: 0,07.
Platin	27, 28	Fällung als $N_2CuH_4(NH_4)_2PtGl_1$: 0,06; als K_2PtCl_6: 0,6; als Rb_2PtCl_6: 0,2; als Tl_2PtCl_6: 0,004.
Quecksilber	24, 25	Fällung als Hg_2Cl_2: 0,25; als Hg_2CrO_4: 0,5; als HgJ_2: 0,075; als $Co(CNS)_2 \cdot Hg(CNS)_2$: 0,04.
Rhodium	31	Fällung als Doppelnitrit: 0,09; als Oxalat: 0,4.
Rubidium	5	Fällung als Silicomolybdat: 0,7; als Rb_2PtCl_6: 0,3.
Ruthenium	32	Fällung mit CsCl: 0,8; Färbung durch NH_4CNS: 1,2.
Schwefel	54	Fällung als $CaSO_4 + 2H_2O$: 0,2; als Caesiumalaun: 0,12; als $PbSO_4$: 0,006; als Benzidinsulfat: 0,018.
Selen	55	Fällung mit Mg: 0,1; als SeJ_4: 1,0.
Silber	7	Fällung als AgCl: 0,1; als $Ag_2Cr_2O_7$: 0,15.
Silicium	39	Fällung als Na_2SiF_6: 0,05; als Silicomolybdat: 0,004.
Stickstoff	53	Nachweis von Nitrit als Jodstärke: 0,25 HNO_2; von NH_3 als $(NH_4)_2PtCl_6$: 0,1 NH_3; als $NH_4MgPO_4 + 6H_2O$: 0,05 NH_3; Cyan als Berlinerblau: 0,07 Cyan.
Strontium	20	Fällung als $SrSO_4$: 0,2; als $SrCrO_4$: 0,8; als Tartrat: 0,4; als $SrCO_3$: 0,4.
Tantal	47	Fällung als K_2TaF_7: 6,0; als $Na_2Ta_6O_{19} + 25H_2O$: 1,2.
Tellur	56	Fällung mit Mg: 6,0; als Cs_2TeCl_6: 0,3; als TeJ_4: 0,6.
Thallium	6	Fällung als TlCl: 0,16; als TlJ: 0,03; als Tl_2PtCl_6: 0,008.
Thorium	38	Fällung als $Th(SO_4)_2 + 3H_2O$: 30; als ThC_2O_4: 0,1; mit $(NH_4)_2CO_3$ und $TlNO_3$: 0,05.
Titan	36	Fällung als $K_2TiF_6 + H_2O$: 6,0; als $Rb_2TiF_6 + H_2O$: 1,0.
Uran	59	Fällung mit $NaC_2H_3O_2$: 0,6; mit $(NH_4)_2CO_3$ und $TlNO_3$: 0,1.
Vanadin	45	Fällung als NH_4VO_3: 0,3; mit $AgNO_3$: 0,07; mit $TlNO_3$: 0,07.
Wismut	48	Fällung mit HKC_2O_4: 0,3; mit RbCl: 0,13; mit $HKSO_4$: 0,3; mit KJ und H_2O: 0,4.
Wolfram	58	Fällung als WO_3: 1,6; als Phosphowolframiat: 0,12; als Tl_2WO_4: 0,08.
Yttrium	18	Fällung mit $H_2C_2O_4$: 5; mit Oxalat und NH_3: 0,03.
Zink	13	Fällung mit Na_2CO_3: 0,01; mit $H_2C_2O_4$: 0,1; als $Zn(CNS)_2 \cdot Hg(CNS)_2$: 0,1; als Ferricyanid: 0,05.
Zinn	34, 35	Fällung mit $AuCl_3$: 0,07; mit $HgCl_2$: 0,07; mit $H_2C_2O_4$: 1,0; als Cs_2SnCl_6: 0,45.
Zirkonium	37	Fällung als $K_4Zr(C_2O_4)_4 + 4H_2O$: 0,06; als Rb_2ZrF_7: 0,5.

II. Teil. Anwendung mikrochemischer Reaktionen für die Untersuchung gemengter Verbindungen.

Bei dem Versuch, einen allgemeinen Gang der mikrochemischen Untersuchung gemengter Substanzen auszuarbeiten, machte sich alsbald die Überzeugung geltend, dafs ein solches Unternehmen nicht durchzuführen sein würde. Ich habe mich demgemäfs auf eine kurzgefafste Anleitung zur Trennung der wichtigeren Elemente beschränkt, und das Hauptgewicht auf die Anwendung zur Untersuchung von Gesteinen und von Legierungen gelegt. Einzelne Gruppen von seltenen Elementen sind in einem Schlufskapitel abgehandelt.

Kürzere Abschnitte sind der Untersuchung von Wasser und von Erzen gewidmet.

Von anderer Seite ist mir eine Arbeit über mikrochemische Untersuchung von Glas zugegangen[1]), die bei grofser Umständlichkeit, welche in mangelhaftem Verständnis der Prinzipien des mikrochemischen Arbeitsverfahrens ihren Grund hat, im einzelnen vieles enthält, das in kurzer Fassung, mit Ergänzungen und Verbesserungen aufzunehmen war. Es wäre zu wünschen, dafs ein verwandter Gegenstand, die mikroskopische und mikrochemische Untersuchung von Kunststeinen und Mörteln, in ähnlicher Weise in Angriff genommen würde, wie dies mit den natürlichen Gesteinen und dem Glas geschehen ist.

I. Systematischer Gang der Untersuchung.

1. Vorbereitende Prüfung.

A. Gegeben eine Flüssigkeit. Hiermit sind folgende Versuche vorzunehmen.

1) H. Hemmes, Mikrochemische Glasanalyse. Groningen, 1897.

1. Prüfung der Reaktion, ob sauer, neutral oder alkalisch.
2. Prüfung auf flüchtige Substanzen — HCl, NH_4 u. s. w.
3. Abdampfung, zur Ermittelung eines etwaigen Rückstandes. Bleibt ein Rückstand, so geht man damit zu B, § 67, 68, über.

64. Prüfung der Reaktion.

Das einfachste Verfahren ist, mit dem Platindraht ein wenig von der zu untersuchenden Flüssigkeit auf Streifchen von Reagenspapieren zu bringen. Ist die Probe zu klein, um Substanzverlust zu gestatten, so bringe man mit dem Platindraht Teilchen von breiigen Farbstoffen, Lakmus oder Kongorot, an den Rand der Probetropfen. Lakmus ist empfindlicher als Kongorot. Dieser Vorzug wird teilweise durch die Unbequemlichkeit aufgewogen, den Farbstoff in zwei Nuancen bewahren und anwenden zu müssen, blau und durch ein wenig Salpetersäure rotviolett gefärbt, während Kongorot, welchem man durch eine Spur Salpetersäure eine schmutzig violette Färbung gegeben hat, für saure und für alkalische Flüssigkeiten dienen kann. Lakmus diffundiert schnell, während Kongofarbstoff in Flüssigkeiten von saurer Reaktion fast unlöslich ist. In einzelnen Fällen wird die gröfsere Empfindlichkeit des Lakmus durch die niemals fehlenden Verunreinigungen desselben mehr als aufgewogen.[1])

Kohlensäure, Borsäure, Spuren von Essigsäure werden durch Kongorot nicht angezeigt. Einige Salze ändern das Verhalten der Farbstoffe, wie aus nachstehenden Beispielen zu ersehen.

Bariumacetat: Kongoviolett wird rot; Lakmus giebt blauen Niederschlag und Sternchen, welche durch Essigsäure gerötet werden.

Calciumacetat: Kongoviolett wird rot; Lakmus giebt blaue wolkige Trübung, welche durch Essigsäure langsam gerötet wird.

Magnesiumacetat: Kongoviolett wird ein wenig gerötet; Lakmus zeigt dasselbe Verhalten wie mit Calciumacetat.

1) Man kann einen Auszug von käuflichem Lakmus auf dem Wasserbade zu breiiger Konsistenz abdampfen. Lakmusextrakt von vorzüglicher Beschaffenheit liefert die „Societeit der Blauwsel-Fabriek Westzaan", Westzaan bei Amsterdam. — Kongorot wird in siedendem Wasser gelöst. Ein Viertel der Lösung wird zur Seite gestellt, das übrige wird bis zu violetter Färbung mit Salpetersäure versetzt. Geht die Farbe zu sehr ins Blaue, so koche man auf und setze von der zurückgehaltenen roten Lösung zu. Während des Erkaltens fallen violette Flocken aus, die auf einem Filter gesammelt und mit kaltem Wasser bis zu beginnender Auflösung gewaschen werden.

Bleiacetat: Kongoviolett wird stark bläulich; Lakmus giebt eine weifse Wolke, die nach kurzer Zeit rot wird.

Merkuronitrat: Kongoviolett wird langsam blau; Lakmus giebt eine dichte weifse Wolke mit Rot gefleckt.

Stannochlorid: Kongoviolett bleibt unverändert; Lakmus wird gerötet.

Ferrichlorid: Kongoviolett bleibt unverändert; Lakmus wird augenblicklich gerötet.

65. Prüfung auf flüchtige Substanzen.

Die Prüfung kann in folgender Weise auf dem Objektträger ausgeführt werden. Um den Probetropfen wird ein Ring oder Dreieck aus Glas oder Draht gelegt und hierauf ein kurzer Objektträger, welcher mit einem Tröpfchen des erforderlichen Reagens befeuchtet ist. Man mache es sich zur Regel, bei dem Erhitzen behutsam zu Werke zu gehen, um Spritzen zu vermeiden. Als Reagens auf Kohlensäure kann eine Mischung von Ammoniak mit Calciumacetat oder Strontiumacetat dienen (40, a), als Reagens auf Schwefelwasserstoff dient Calciumacetat.

Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff können mittelst Thallonitrat (60, 61, 62, a) oder Bleiacetat (22, a, b) festgelegt und nachgewiesen werden. Cyanwasserstoff wird durch diese Reagentien nicht angezeigt. Mit Silbernitrat zeigt er dasselbe Verhalten wie Chlorwasserstoff. Es bleibt kaum etwas anderes übrig, als Festlegen mit ätzendem Alkali und Nachweis als Berlinerblau (53, c). Die Destillation wird am besten in kleinen Kugelröhren[1]) ausgeführt. Die Probe wird in A mittelst einer Kapillarpipette eingeführt; man läfst ein Tröpfchen Wasser folgen und schmelzt danach die Spitze A mit der Lötrohrflamme zu. Die Öffnung B wird mit einem in Kalilauge getauchten Glasfaden oder Platindraht geschlossen.

Fig. 79. Kugelröhre für mikrochemische Destillationen. Wahre Grösse.

---

1) Derartige Kugelröhren erhält man durch Ausziehen einer engen Röhre bei c und d, Anfblasen des Stückes cd und Wiederholung des Ausziehens und Aufblasens bei ef. Schliefslich wird de über einer kleinen Bunsenflamme weiter ausgezogen und gebogen.

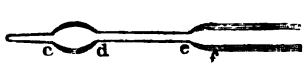

Fig. 80. Kugelröhre für Destillationen, halbfertig. Wahre Grösse.

Salpetrige Säure wird durch Kaliumjodid und Stärke angezeigt (53, b) und, da auch durch Säuren des Chlors und durch freies Chlor Jod in Freiheit gesetzt werden kann, durch Auffangen mit Bleiacetat und Zufügen von Kaliumacetat und sehr wenig Kupferacetat (23, a) festgestellt. Weniger charakteristisch und deshalb, trotz grofser Empfindlichkeit, weniger empfehlenswert ist der Nachweis durch Braunfärbung von m-Phenylendiamin, die auf der Bildung von Triamidoazobenzen (Bismarckbraun) beruht. Salpetrige Säure häuft sich in den ersten Tropfen des Destillats an.

Will man Salpetersäure mittelst Kaliumjodid und Stärke nachweisen, so ist ein kleiner Zusatz von einem löslichen Chlorid nötig. Als ein spezifisches Reagens auf Salpetersäure und auf Nitrate ist Cinchonamin (als Chlorhydrat oder Acetat) zu nennen.[1]) Das Nitrat hat ungefähr dieselbe Löslichkeit wie Gips; es krystallisiert leicht, in rechtwinkligen und sechsseitigen Täfelchen (25 bis 100 μ) des rhombischen Systems. In vielen Fällen reicht man für den Nachweis freier Salpetersäure mit Baryumacetat aus (53, a).

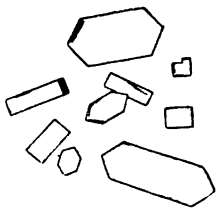

Fig. 81. Cinchonamin-Nitrat. Vgr. 130.

Schweflige Säure kann mittelst einer Lösung von Kaliumferricyanid und Uranylacetat in verdünnter Essigsäure nachgewiesen werden. Durch die reduzierende Wirkung der schwefligen Säure entsteht ein roter Niederschlag von Uranylferrocyanid. Man kann auch in verdünnter Lösung von Platinichlorid auffangen, welches durch die schweflige Säure zu Platinochlorid reduziert wird. Dies letztere liefert mit einem Übermafs von Ammoniak grüne Nadeln (Salz von Magnus, 27, Ende); die abgezogene ammoniakalische Flüssigkeit enthält Ammoniumsulfat.

Freies Chlor und unterchlorige Säure bewirken mit Kaliumjodid und Stärke nur zu Anfang Blaufärbung, später werden die Stärkekörnchen entfärbt, infolge Bildung von Chlorjod, resp. Chlorjod und Jodsäure. Die niederen Sauerstoffverbindungen des Chlors sind noch flüchtiger als salpetrige Säure, neben welcher sie nicht bestehen

1) Arnaud, Ann. d. Chim. et Phys., 1890, t. XIX p. 123. Man kann auch Berberinacetat anwenden. Mit Nitraten liefert es dichroitische bräunliche Nadeln und Blättchen (200 μ), mit Chloriden blafsgelbe Nadeln (300 μ). Grenze für HNO_3: 0,005, für Cl: 0,01 μg.

können. Sie geben mit Bleiacetat braunes, in Wasser unlösliches Bioxyd und lösliches Bleichlorid (22, a), mit Thallonitrat geben sie Thallochlorid und Thallichlorid, beide in charakteristischen Formen krystallisierend (6, a und c).

Ammoniak, Ammoniumkarbonat und Ammoniumsulfhydrat sind leicht zu destillieren. Ammoniak wird in verdünnter Salzsäure, mit einem kleinen Zusatz von Platinichlorid, festgelegt und nachgewiesen, freies Ammoniak mittelst Palladochlorid (53, c). Ammoniumkarbonat wird in einem Tröpfchen gemischter Lösungen von Thallonitrat und Uranylacetat aufgefangen und nachgewiesen (59, b) unter Vermeidung eines Übermafses der Reagentien. Ammoniumsulfhydrat kann in verdünnter, mit Salzsäure angesäuerter Lösung von Ferrichlorid aufgefangen werden. Nach dem Eintrocknen zieht man den abgeschiedenen Schwefel mit warmem Benzen aus (54, e) und findet im Rückstand das Ammonium mit Hilfe von Platinichlorid.

66. Abdampfungsproben.

Tropfen von verdünnten Lösungen lassen bei dem Verdampfen in gelinder Wärme gewöhnlich eine scharf gezogene kreisförmige oder elliptische Grenzlinie zurück. Ist der feste Rückstand so geringfügig, dafs mit unbewaffnetem Auge nichts wahrgenommen wird, so kommt die Grenzlinie doch oftmals unter der Lupe oder unter einer schwachen Vergröfserung des Mikroskops zum Vorschein. Die Empfindlichkeit der Probe kann durch wiederholten Zusatz der ursprünglichen Lösung zu dem verdampfenden Tropfen gesteigert werden, wenn die Höhe desselben auf die Hälfte vermindert ist.

Fehlerquellen. a. Destilliertes Wasser nimmt bei längerer Berührung mit Glas kleine Mengen von Alkali und Kieselsäure auf.

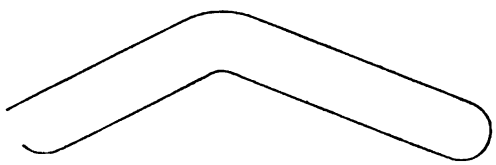

Fig. 82. Destillierröhre zum Reinigen flüchtiger Reagentien. Halbe Grösse.

Wasser, welches einige Stunden in einer Pipette bewahrt wurde, die aus einem Röhrchen von leicht schmelzendem Glase verfertigt ist, enthält so viel von diesen Verunreinigungen, dafs ein einziger Tropfen einen deutlichen Ring hinterläfst. Hartes Glas leistet länger Widerstand, doch findet man nach einigen

Tagen ebenso starke Verunreinigung. Bei Arbeiten alltäglicher Art läfst sich eine Berichtigung anbringen, die wenig Zeit und Mühe erfordert. Man läfst neben den Probetropfen einen Tropfen des benutzten Wassers verdunsten und vergleicht die Rückstände. Für genaue Arbeiten mufs das Wasser unmittelbar vor dem Gebrauch destilliert werden. Zu diesem Zweck können enge Reagierröhren benutzt werden, welche auf halber Länge unter einem Winkel von 120° gebogen und am offenen Ende ein wenig eingezogen sind. Man gieſst einige Kubikcentimeter destilliertes Wasser ein und bringt das geschlossene Ende in nahezu horizontaler Stellung über eine kleine Bunsenflamme. Die ersten Tropfen werden zum Reinigen von Glasstab oder Pipette benutzt; den vierten Tropfen kann man für hinlänglich rein nehmen. Diese Bemerkungen finden auch auf die Untersuchung der Reaktion Anwendung (64).

b. Salzsäure, Ammoniak und Ammoniumchlorid greifen auch hartes Glas an. Die zerstörende Wirkung von Schwefelsäure und Salpetersäure ist weniger auffallend, aber doch keineswegs zu vernachlässigen. Für feine Versuche kann man die flüchtigen Reagentien in derselben Weise wie das Wasser durch Destillation reinigen und die Aufnahme von Verunreinigungen aus dem Glase der Objektträger durch einen Überzug von Kanadabalsam verhindern, doch sind der Fälle nur zu viele, wo diese Vorsichtsmafsregeln den Zweck nicht erreichen lassen. Erwärmen und Abdampfen starker Säuren und ätzender Alkalien auf Glas bleibt bei aller Vorsicht mit einer Fehlerquelle behaftet. Es ist kein Material bekannt, welches allen Anforderungen genügt. Dünne Quarzplatten sind klar und farblos, sie widerstehen den gewöhnlichen starken Säuren sehr gut, werden jedoch von Alkalien und von löslichen Fluoriden angegriffen. Platinblech von ungefähr 0,2 mm Dicke kann nur mit Beleuchtung von oben her gebraucht werden und versagt den Dienst, wenn freie Halogene zugegen sind. Auch verlangt es behutsame Behandlung bei dem Reinigen und Putzen, um nicht durch Knicke und Schrammen verdorben zu werden. Feine parallele Riefen, welche es von den Glättwalzen mitbringt, haben wenig zu bedeuten. Zum Reinigen kann man feinen Kork benutzen, dessen Schnittfläche von Zeit zu Zeit mit einem scharfen Messer erneuert wird. Aufpolieren wird mit weichem Leder und Eisenrot oder stark geglühtem Chromoxyd ausgeführt, mit zeitweiligem Anhauchen. Man führe das Putzmittel in gerader Linie

über das Metall, um nicht ein Gewirr unregelmäfsig verlaufender feiner Schrammen zu erhalten.

B. Gegeben eine feste Substanz. Man versuche

1. Auflösung; 2. Sublimation. Zunächst aber untersuche man die Substanz auf Homogeneität, durch Besichtigung unter dem Mikroskop, in gewöhnlichem und in polarisiertem Licht. Je nach Löslichkeit verwendet man hierbei verschiedene Flüssigkeiten: Wasser, Chloroform, Nitrobenzen, Xylen, Anilin, Chinolin u. s. w. Es kann von Nutzen sein, von Wasser zu Flüssigkeiten mit höherem Brechungsindex überzugehen, einmal um durch Abschwächen der Randschatten Aufhellung des Bildes zu erzielen, sodann um einzelne Gemengteile zum Abblafsen oder Verschwinden zu bringen. So verblassen Gips, Calciumoxalat, Ammonium-Magnesiumphosphat in Nitrobenzen, Strontium- und Bariumsulfat in Chinolin.

67. Auflösung.

Für Metalle wende man sogleich Salpetersäure an, und wenn keine Einwirkung erfolgt, ein Gemisch von Salpetersäure und Salzsäure. Einzelheiten weiter unten, 114 u. flg., in dem Abschnitt über die Untersuchung von Legierungen. Hat die Substanz kein metallisches Ansehen, so wird sie mit Wasser erwärmt, und falls hierdurch etwas in Lösung gebracht wird (s. Abdampfungsprobe, 66), diese Behandlung dreimal oder viermal wiederholt. Der letzte Auszug kann gewöhnlich beseitigt werden. An einem Teilchen des Rückstandes versuche man die Wirkung von Salpetersäure, an einem anderen macht man einen Versuch mit Salzsäure. Aus mehreren Gründen wendet man zunächst verdünnte Säuren an und setzt nach Bedarf konzentrierte Säure zu. Das Lösungsmittel, welches die beste Wirkung zeigte, dient dann für die weitere Behandlung des ganzen Rückstandes. Während die Auflösung vor sich geht, hat man darauf zu achten, ob Gasblasen entweichen und ob sich ein besonderer Geruch bemerklich macht (65). — Bleibt ein Rückstand, so mufs derselbe mit Wasser erwärmt werden, weil einige Nitrate und Chloride in starken Säuren viel weniger löslich sind als in Wasser. Für das Kochen mit Säuren eignet sich Platin und Porzellan besser als Glas (66, b). Bleibt abermals ein Rückstand, so versuche man ein Gemisch von Salpetersäure mit dem dreifachen Volumen Salzsäure. Erfolgt auch hierin keine vollständige Lösung, so erhitze man mit

konzentrierter Schwefelsäure und versuche, nachdem der gröfste Teil der Säure verdampft ist, den Rückstand in Wasser zu lösen. Durch Erhitzen mit Schwefelsäure werden Fluoride, Fluosilikate, Fluotitanate u. s. w. zersetzt; aus unlöslichen Cyaniden wird Cyanwasserstoff (unter Umständen Kohlenoxyd) entwickelt; unlösliche Oxalate werden unter Spaltung der Oxalsäure in Sulfate verwandelt.

Manche unlösliche Substanzen, wie Aluminiumoxyd, Titandioxyd, Titaneisenerz, Spinell, Wolframit, Niobit, lassen sich durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat aufschliefsen, andere unlösliche Verbindungen — Sulfate, Phosphate, die meisten Silikate, Silberchlorid, die Oxyde von Antimon und Zinn — können durch Schmelzen mit dem vierfachen Gewicht von Natriumkarbonat und Ausziehen mit Wasser für die Auflösung vorbereitet werden.

68. Sublimation.

Als Träger der Proben können für Sublimation bei niedrigen Temperaturen (Ammoniumchlorid, Oxalsäure u. dgl.) Stücke von zersprungenen Objektträgern, für höhere Temperaturen platt geschlagene Drähte von Eisen oder Nickel, für besondere Fälle, wenn Verunreinigung des Rückstandes zu vermeiden ist, dünne Glimmerplättchen dienen. Man nehme Eisen- oder Nickeldraht von 0,3 bis 0,5 mm Stärke, schneide hiervon Stücke von 10 cm Länge und hämmere dieselben an den Enden zu kleinen Spateln von 2—3 mm Breite. Die platten Enden werden durch Feilen oder Schaben gereinigt und durch Ausglühen oberflächlich oxydiert. Glimmer spaltet man zu Blättern von 0,1 mm Dicke und schneidet hiervon mit der Schere Streifen von 3 mm Breite, die man mit der Platinpinzette faſst. Ein bis zwei Milligramme der Substanz werden mit Wasser oder Salzsäure als Brei auf das Ende eines Drahts oder Glimmerstreifens gebracht. Man erhitzt nun über der Spitze einer leuchtenden Flamme von etwa 15 mm Höhe, 5 mm hinter der Probe. Ein Objektträger, den man in der linken Hand ein wenig abwärts geneigt hält, wird so gegen den Draht oder die Pinzette gestützt, daſs die Probe sich knapp 2 mm unter dem Glase befindet, alsdann wird der Draht in gleichmäſsiger Bewegung durch die Spitze der Flamme gezogen, wobei die linke Hand mit dem Objektträger folgen muſs. Der Erfolg hängt wesentlich davon ab, daſs die Probe genügende Hitze erhält, während das Glas verhältnismäſsig kalt bleibt. Wird dasselbe zu heifs oder hält

man es in zu grofsem Abstande von der Probe, so breiten die Beschläge sich zu weit aus und sind alsdann fast unbrauchbar.

Vor oder nach der Sublimation mache man Versuche mit Flammenfärbung. Zu dem Ende bringe man an der Spitze eines Drahts ein Stäubchen der Substanz zunächst in den Saum der unteren Hälfte, dann in die Spitze einer nicht leuchtenden Flamme. Hellgelb: Na, karminrot: Li, dunkelrot: Rb, alle drei sehr vergänglich. Gelblich rot, weniger vergänglich: Ca. Unten in der Flamme dunkelrot, in der Spitze violett, dauerhafter als Calcium: Sr. Grasgrün: Tl, Cu_2J_2, $B(OH)_3$, alle recht vergänglich. Durch H_2SO_4 wird die Wirkung von $B(OH)_3$ verstärkt, diejenige der anderen geschwächt. Gelbgrün, aufserordentlich dauerhaft: Ba (erfordert hohe Temperatur, überdauert Sr). Blau: Cs; blau und blaugrün: $CuCl_2$; violettlich blau: K; alle recht vergänglich. Fahl blau: $PbCl_2$; fahl grün: $SbCl_3$, Phosphate (mit H_2SO_4).[1])

69. Sublimate ohne Vorrichtung der Substanz.

Für diese reicht man mit Temperaturen unter 300° aus (Sublimation auf dem Objektträger), da man bei höheren Temperaturen gar leicht Oxyd- und Chloridbeschläge durcheinander gemengt erhalten könnte. Zuerst sublimieren Ammoniumkarbonat und Ammoniumchlorid, bei einer 100° nur wenig übersteigenden Temperatur Oxalsäure und Ammoniumoxalat. Von Oxalaten erhält man Sublimate von Oxalsäure nach Zusatz von Schwefelsäure oder Phosphorsäure (Übermafs kann Zersetzung herbeiführen). Alle diese Beschläge können schon durch Anhauchen in Lösung und, mit Ausnahme des Ammoniumkarbonats, auch zur Krystallisation gebracht werden. Oxalsäure wird am besten mittelst Kaliumacetat nachgewiesen (organ. Verbind. Heft IV, 19, b). Bei 150° beginnt Sublimation von Schwefel (mit warmem Benzen auszuziehen (54, e), bei 200° erscheinen Beschläge von Hg, As_2O_3, $HgCl_2$ (letzteres aus heifsem Wasser in Nadeln krystallisierend); bei etwas höherer Temperatur folgt Hg_2Cl_2 (durch Ammoniak geschwärzt). Zuletzt, bei etwa 300°, Se, HgS, As_2S_2, Zersetzungsprodukte von Ammoniumsulfat und Chloride von Sb, Zn, Bi.

---

1) Lötrohrbeschläge s. 87, c.

70. Sublimate von Oxydationsprodukten.

Die Substanz wird durch Erwärmen mit Salpetersäure, Abdampfen und Befeuchten des Rückstandes mit Wasser für die Sublimation vorbereitet. Von Proben dieser Art kann man Anflüge der folgenden Elemente und Verbindungen erhalten: Schwefel, Selen, Selendioxyd, Arsensesquioxyd, Quecksilber, Tellur, Tellurdioxyd, Antimonoxyd. Die Aufzählung entspricht der Reihenfolge, in welcher dieselben verflüchtigt werden. Ist das Abdampfen sehr behutsam ausgeführt und die Behandlung mit Salpetersäure nicht lange genug fortgesetzt, so können zu Anfang Beschläge von Ammoniumsalzen und Oxalsäure, später von Schwefel und Selen, zu Ende auch von Chloriden auftreten.

Schwefel wird zum gröfsten Teil verbrannt. Der unverbrannte Teil setzt sich in gelben Tröpfchen ab.

Selendioxyd wird bei gleichzeitiger Anwesenheit von Schwefel reduziert. Auf kaltem Glas setzt Selen sich als roter pulveriger Anflug ab, dessen Farbe am besten durch das Glas gesehen wird. War das Glas zu warm geworden, so bildet das Selen schwarze Tröpfchen. Ein Teil desselben verbrennt zu Dioxyd, welches einen weifslichen Anflug bildet, und mit einer sauren Lösung von Stannochlorid rot gefärbt werden kann (55, b).

Arsenige Säure sublimiert leicht zu einem weifsen feinkörnigen Anflug. En Tröpfchen Salzsäure breitet sich unter demselben aus; das weifse Häutchen schwimmt eine Weile auf der Säure und wird vor dem Zerbröckeln und Sinken runzlich und krystallinisch.

Quecksilber liefert stets metallische Anflüge. Dies gilt auch von dem Sulfid; allein die Verbindungen mit Halogenen bedürfen eines Zusatzes von Natriumkarbonat. Der Anflug von Quecksilber zerstreut sich über eine breite Fläche; er erscheint in durchgehendem Licht schwarz, grobkörnig, in auffallendem Licht sieht man weifse glänzende Kügelchen auf dunklem Felde. Die Reaktion ist empfindlich und in hohem Grade chrakteristisch.

Tellur giebt bisweilen metallische Anflüge, dunkel graubraun, beinahe undurchsichtig. Der gröfste Teil verbrennt zu weifsem Dioxyd, welches dem durchgehenden Licht eine bräunliche Färbung giebt. Es löst sich leicht in Salzsäure, in dieser Lösung entstehen auf Zusatz von Caesiumchlorid gelbe Oktaëder (56, b).

Antimonoxyd wird erst in Dunkelrotglut verflüchtigt. Es bildet sehr feinkörnige, nahezu dichte Anflüge, welche in auffallendem Licht bläuliche Färbung zeigen. Von Salzsäure werden sie sogleich gelöst, ohne vorher zu schwimmen und sich zu runzeln. Zu weiterer Unterscheidung von Arsen und Antimon berühre man die Lösung mit einem Platindraht, der in eine Lösung von Kaliumjodid getaucht wurde. Ist nur Arsen zugegen, so wird die Lösung nicht gefärbt, es entsteht ein hellgelber Niederschlag von Arsenjodid, welcher sich in der verdünnten Säure löst und sich aufs neue bildet, wo dieselbe den Anflug berührt. Das Arsenjodid kann aus der Lösung in verdünnter Salzsäure krystallisieren; es bildet dünne sechsseitige Blättchen und Gruppen dünner Stäbchen von kanariengelber Farbe. Ist nur Antimon zugegen, so wird die Lösung gelb und setzt an der Berührungslinie mit dem Anflug allmählich orangefarbene Dendriten ab. Sind Arsen und Antimon zugegen, so entsteht ein gelber Niederschlag und eine gelbe Lösung, aus welcher, lange nach dem Entstehen des gelben Niederschlages wenn der Tropfen im Eintrocknen begriffen ist, orangefarbene Dendriten von Antimonjodid krystallisieren.

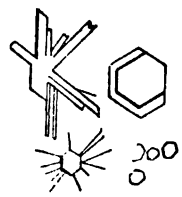

Fig. 83. Arsenjodid. Vgr. 200.

Arsenige Säure und Selendioxyd. Der Anflug wird, wie oben, mit einem Tröpfchen Salzsäure auf arsenige Säure geprüft; nach einer Minute wird Kaliumjodid zugefügt. Ist Selen zugegen, so färbt die Lösung sich gelb und rotes Selentetrajodid scheidet sich ab, das Arsenjodid verdeckend. Man lasse den Tropfen eintrocknen, erwärme mit Wasser und konzentriere, bis sich ein gelber Saum von Arsenjodid zeigt. In ähnlicher Weise verfährt man mit der seltener vorkommenden Kombination $As_2O_3 + TeO_2$. Das Tellur kann gleich zu Anfang mittelst Caesiumchlorid nachgewiesen werden (56, b).

71. Sublimate von Chloriden.

Das Gemisch von Oxyden und Nitraten (69) wird bis zu Dunkelrotglut erhitzt, der Rückstand mit Salzsäure erwärmt und bis zu breiiger Beschaffenheit abgedampft. Für weniger genaue Versuche kann man die Rückstände von den unter 69 besprochenen Sublimationsversuchen auf den Drähten mit Salzsäure befeuchten und trocknen, diese Behandlung wiederholen und darnach zur Sublimation übergehen. Chloridbeschläge erhält man von Thalliumchlorid,

Cadmiumchlorid, Wismutchlorid, Zinkchlorid, Kupferchlorid und Bleichlorid, bei sehr hoher Temperatur auch von den Chloriden der Alkalimetalle, sehr leicht löslich, kubisch krystallisierend.

Die Chloride von Thallium und Cadmium sind sehr leicht zu verflüchtigen, unter teilweiser Zersetzung, die bei Gegenwart von Cadmium zu rötlich brauner Färbung des Beschlages führt. Durch Erwärmen mit einem Tropfen verdünnter Salzsäure erhält man schöne Krystalle von Thallochlorid (6, a), Cadmium geht in Lösung und ist mittelst Kaliumoxalat zu suchen (14, b).

Wismutchlorid sublimiert leicht, ohne Zersetzung zu erleiden. Der Anflug löst sich in verdünnter Salzsäure und diese Lösung wird durch Kaliumjodid dunkelgelb gefärbt. Weitere Prüfung mit Essigsäure und Kaliumbioxalat (48, a) oder mit Kaliumsulfat (48, c).

Zinkchlorid sublimiert anfangs unzersetzt, später setzt sich auch Zinkoxyd ab, welches von verdünnten Säuren langsam gelöst wird. Man erwärme mit einem Tröpfchen Salzsäure bis zum Eintrocknen, löse den Rückstand in wenig Wasser und prüfe mit einem Übermafs von Natriumkarbonat (13, a, oder nach 13, c).

Cuprichlorid ist anfangs leicht zu verflüchtigen und giebt einen bräunlichen Anflug. Mit steigender Temperatur tritt Zersetzung ein, und von da an ist zur Verflüchtigung des Cuprochlorides die stärkste Hitze erforderlich, welche eine leuchtende Flamme geben kann. Der spärliche Anflug von Cuprochlorid ist weifs. Weitere Prüfung mit Essigsäure, Kaliumnitrit und Bleiacetat (23, a) oder mit Ammonium-Merkurisulfocyanat (23, c). Im letzteren Fall ist ein reichlicher Zusatz von Zinkacetat sehr vorteilhaft.

Bleichlorid verlangt starke Hitze zur Verflüchtigung. Der Beschlag ist graulich weifs, körnig. Er verwandelt sich bei Befeuchtung durch Anhauchen in ein Netzwerk von feinen Nadeln. Durch Erwärmen mit einem Tröpfchen Wasser erhält man die gewöhnlichen Formen von $PbCl_2$ (22, a), mit einer Spur von Kaliumjodid entstehen glitzernde Blättchen von Bleijodid (22, b). Man hüte sich vor Übermafs des Reagens.

Stannichlorid liefert keine Anflüge; Ferrichlorid sublimiert spärlich, wenn es in grofser Menge zugegen ist; Ferrochlorid und die Chloride von Kobalt und Nickel liefern keine Anflüge. Man kann hiervon Nutzen ziehen, um Zink und Cadmium durch Sublimation zu isolieren. Zu dem Ende schlägt man Kupfer, Blei, Wis-

mut u. s. w. aus einer nahezu neutralen Lösung in Salzsäure auf blankem Eisen nieder, verdampft die eisenhaltige Lösung und unterwirft den Rückstand der Sublimation.

Kleine Mengen von Arsen und Antimon können auch bei sorgfältiger Vorbereitung der Proben durch Abdampfen mit Salpetersäure und Ausglühen der Nitrate in die Chloridbeschläge gelangen, wo sie dann die Erkennung von Blei und Wismut erschweren. Die Ursache liegt in der Bildung von Arseniaten und Antimoniaten, welche durch Anwendung schwächerer Salpetersäure grofsenteils, aber doch nicht ganz vermieden werden kann. Blei kann unter allen Umständen durch Behandlung mit Wasser und Kaliumjodid aufgefunden werden. Man wende hierbei keine Säure an und nicht mehr als eine Spur von Kaliumjodid. Wismut kann mit Kaliumsulfat nachgewiesen werden. Ist kein Antimon zugegen, so verrät Wismut sich neben Blei durch die gelbe Farbe, welche auf Zusatz von Salzsäure in der Lösung entsteht, aus welcher sich Bleijodid abgesetzt hat.

72. Sublimation von Wasser.

Die Prüfung auf Wasser ist leicht genug, wenn man auf mindestens ein halbes Milligramm Wasser rechnen kann. Hierfür wird eine enge Glasröhre ausgezogen wie die nebenstehende Abbildung, Fig. 84 zeigt. Die Probe wird auf einem Streifen Platin oder Glimmer bis b eingeschoben und durch Erhitzen auf 110° und Saugen bei c getrocknet. Alsdann wird die Röhre bei d abgeschnitten und zwischen a und b ausgezogen und zugeschmolzen. Sie wird nun bei c mit einer Pinzette gefafst und ihr dickes Ende in einer kleinen Bunsenflamme erhitzt. Durch geschickte Verteilung der Hitze kann das Wasser zu einem schmalen Ring kleiner Tröpfchen bei c zusammengetrieben oder als Wasserfaden in dem kapillaren Teil der Röhre gesammelt werden, zu weiterer Untersuchung nach § 65.

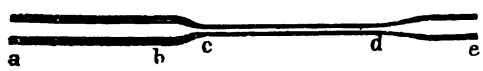

Fig. 84. Proberöhre für den Nachweis von Wasser. Wahre Grösse.

Für kleine Mengen von Wasser müssen die Röhren halb so grofs genommen werden; 1—1,5 mm im Lichten am dickeren Ende, 0,2—0,3 mm im ausgezogenen Teil; Länge von a bis c, 25—30 mm. Das Trocknen der Proben in solchen Röhren wird in der Art be-

werkstelligt, daſs man das dicke Ende mit einer heiſsen Zange faſst und bei c saugt.

Handelt es sich um den Nachweis von weniger als 0,1 mg Wasser, so muſs man sich nach einem Indikator umsehen. Wasserlösliche Teerfarben, wie Methylenblau oder Malachitgrün, können zu diesem Zweck dienen. Ein Glasfaden oder ein dünner Draht, an dem Stäubchen des fein gepulverten Farbstoffs haften, wird in den engeren Teil der Röhre eingeführt und während des Erhitzens darin gelassen. Mit dieser Abänderung des Verfahrens gelingt es 0,03 mg Wasser nachzuweisen, jedoch leidet dasselbe an zwei Mängeln — der Indikator wird nicht in der Proberöhre getrocknet und das Ergebnis des Versuches kann erst nach dem Herausziehen des Drahtes beurteilt werden.

Ein dünner Überzug von Kaliumpermanganat in dem kapillaren Teil der Röhre genügt den angedeuteten Anforderungen, wird aber unbrauchbar, wenn reduzierende Substanzen mit dem Wasser ausgetrieben werden. Um den Überzug herzustellen, bringt man an die Öffnung d ein Körnchen Permanganat und ein Tröpfchen Wasser, erwärmt gelinde und saugt bei a. Der trockene Überzug sieht grau aus, durch Befeuchtung wird er prächtig violett. Solange das staubige Grau in der Nähe der Öffnung bestehen bleibt, kann man überzeugt sein, daſs während des Versuches kein Wasser von auſsen her eingedrungen ist. Die Empfindlichkeit dieses Indikators ist der von Teerfarben gleich, die Grenze der Reaktion liegt bei 30 μg Wasser.

2. Untersuchung auf naſsem Wege.

73. Lösungen in Wasser.

a. Man prüft auf alkalische und saure Reaktion. Ist die Reaktion alkalisch, so hat man zu bedenken, daſs durch Zusatz von Säuren flüchtige Verbindungen entstehen können (CO_2, H_2S, HCN u. s. w). und daſs die Lösungen Substanzen enthalten können, die in verdünnten Säuren nicht löslich sind ($PbSO_4$, $PbCrO_4$, SiO_2, WO_3, As_2O_3, Sb_2O_5, Nb_2O_5, Ta_2O_5, TeO_2, mehrere Cyanide, Sulfide u. s. w.).

b. In neutralen Lösungen kann die Mehrzahl der schweren Metalle nicht zugegen sein. Man prüfe ein Tröpfchen auf Halogene (60, b), durch deren Anwesenheit Silber ausgeschlossen wird, und auf Schwefel-

säure (54, a), deren Anwesenheit Blei, Barium und Strontium[1]) ausschliefst.

c. Wenn die Lösung saure Reaktion zeigt, so suche man in einem Tropfen derselben nach Halogenen, nach Schwefelsäure, nach Phosphorsäure und Arsensäure (51, b).

74. Lösungen in Salpetersäure.

Fällung von Oxyden und basischen Nitraten.

Ein Teil der Lösung wird auf Ammoniak untersucht (53, b). Der Rückstand wird bewahrt, um später auf Säuren untersucht zu werden (79).

Ein Tropfen wird auf Merkuroverbindungen (24, a) und auf Phosphorsäure und Arsensäure untersucht (51, b).

a. Der Rest der Probe wird mit einigen Tropfen Salpetersäure zum Sieden erhitzt und etwa zwei Minuten in Siedhitze erhalten, um Zinn als Dioxyd auszufällen (35, a).

b. Das Abdampfen wird fortgesetzt, bis nur ein kleiner Rest von Feuchtigkeit übrig ist, alsdann wird Wasser zugefügt bis zu dem anfänglichen Volumen. Entsteht ein Niederschlag, so wird die Menge des Wassers verdoppelt, und zur Beförderung des Absetzens erwärmt. Der Niederschlag kann basische Nitrate von Wismut und Quecksilber enthalten, ferner noch Tellurdioxyd. Wenn Phosphorsäure und Arsensäure zugegen waren, so befinden diese sich in diesem Niederschlage und in dem Zinndioxyd (s. 80). Auf Wismut und Tellur prüfe man mit Salzsäure und Caesiumchlorid (48, b; 56, b); auf Quecksilber mit Ammoniumsulfocyanat und Kobaltoacetat (25, c).

75. Fällung von Chloriden und Jodiden.

a. Der bei 74b entfallenden Lösung wird Salzsäure zugesetzt. Hierdurch wird Silber unter allen Umständen gefällt; Thallium aus Lösungen, die nicht stark verdünnt sind[2]), Blei aus einigermafsen konzentrierten Lösungen. Der Niederschlag wird mit Wasser zum Sieden erhitzt. Thallochlorid und Bleichlorid lösen sich und können an der Form der ausfallenden Krystalle erkannt werden

---

1) Aufserdem noch Wismut und die Metalle der Ceriumgruppe, falls Kalium oder Natrium zugegen sind.

2) Spuren von Tl werden mit $PtCl_4$ aufgesucht (6, c).

(6, a; 22, a). Bleibt ein Rückstand, so wird derselbe mit Ammoniak behandelt, welches Silberchlorid auflöst (7, a). Eine graue oder schwärzliche Trübung weist auf unvollständige Oxydation von Merkuronitrat in 74, a. Vgl. 24, a.

b. In der abgezogenen Flüssigkeit kann Wismut und Zinn gelöst sein. Ein Tropfen derselben wird konzentriert und mit Caesiumchlorid geprüft (35, a; 48, b). Alsdann wird die gesamte Lösung abgedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und zu dieser Lösung ein wenig Ammoniumacetat und Ammoniumjodid gefügt. Ein roter Niederschlag weist auf Quecksilber[1]) (25, a). Ist Kupfer in erheblicher Menge zugegen, so erhält die Flüssigkeit eine gelbe Farbe von frei gemachtem Jod. Dasselbe wird durch Erhitzen ausgetrieben und ein Tropfen Salzsäure zugesetzt. Erfolgt abermals Gelbfärbung, so weist dieselbe auf Selen; es fällt dann allmählich Selentetrajodid in roten Flocken aus, wobei der Tropfen einen trüben, gleichsam rauchigen Saum zeigt (55, b). Da gleichzeitig Cuprojodid gefällt werden kann, löse man den Niederschlag in Salzsäure, unter Zusatz von Kaliumchlorat, vertreibe freies Chlor und prüfe einen Teil der Lösung nach 23, a oder c auf Kupfer, den Rest mit Stannochlorid auf Selen (55, b).

76. Fällung von Karbonaten.

Zu der Lösung, welche mit Ammoniumjodid behandelt worden ist (75, b), setze man Ammoniak und Ammoniumkarbonat. Hierdurch werden gefällt:

a. Mangan, Eisen, Chrom, Aluminium, Barium, Strontium, Calcium, sowie ein wenig Blei. Chromsäure und Molybdänsäure können in unlöslicher Verbindung mit Barium und Blei vorkommen, Phosphorsäure und Arsensäure an Eisen und Aluminium gebunden.

Der Niederschlag wird in einem Tropfen Salpetersäure gelöst und in dieser Lösung durch Kochen mit Kaliumchlorat das Chrom zu Chromsäure, das Mangan zu Superoxyd (10, c) umgesetzt. Die Prüfung auf Chromsäure kann mit Bleiacetat, nach 44, b ausgeführt werden.

b. Ein Übermafs von Blei wird durch Kaliumjodid weggeschafft, danach wird ein Teil der Lösung mit Schwefelsäure auf Calcium

1) Zuweilen begleitet durch glitzernde gelbe Blättchen von Bleijodid.

geprüft (21, a), mit Caesiumchlorid auf Aluminium (42, a), mit Kaliumferrocyanid auf Eisen (43, a).

c. Ein anderer Teil wird zur Abscheidung und Erkennung von Barium mit Ammoniumfluosilikat versetzt (19, b), wonach Kaliumbichromat und Ammoniak zur Aufsuchung von Strontium benutzt werden kann (20, b).

Ein anderes Verfahren zur Trennung von Barium, Strontium, Calcium und Blei soll unter 84 besprochen werden.

77. Fällung von Oxalaten.

Die ammoniakalische Lösung (76, a) wird mit Oxalsäure versetzt und danach mit Essigsäure, bis zu saurer Reaktion.

a. Zink, Cadmium, Kobalt, Nickel und Spuren von Kupfer werden als Oxalate[1]) gefällt. Der Niederschlag wird mit Schwefelsäure bis zum Dampfen erwärmt. Durch ein Übermafs von Natriumhydroxyd wird Zinkoxyd ausgezogen und durch Zusatz von Ammoniumkarbonat in der alkalischen Lösung nachgewiesen (13, b).

b. Der Rückstand von der Behandlung mit Natriumhydroxyd wird in Essigsäure gelöst. Aus dieser Lösung wird Kobalt mit Kaliumnitrit gefällt (11, a), Nickel mit Kaliumnitrit und Bleiacetat (12, a); oder es werden beide zugleich als Doppelphosphate gefällt (11, c; 12, b), diese in Essigsäure gelöst und wie angegeben mit Nitrit behandelt. Auf diese Weise kann die Fällung einer kleinen Menge von Kupfer mit dem Nickel vermieden werden.

c. Die verbliebene Lösung wird konzentriert, wenn nötig, mit Essigsäure angesäuert, und mit Oxalsäure auf Cadmium (14, b), mit Kaliumnitrit und Bleiacetat auf Kupfer untersucht (23, a), oder gleichzeitig auf beide Metalle mittelst Ammonium-Merkurisulfocyanat (14, c).

78. Trennung der Alkalimetalle von Magnesium.

Die Lösung, aus welcher mit Oxalsäure Cadmium und Kupfer gefällt sind (77, c), wird abgedampft, der Rückstand geglüht und mit heifsem Wasser ausgezogen.

---

1) Durch Uran kann die Fällung mehrerer Oxalate abgeändert werden. Vermutet man die Anwesenheit von Uran, so prüfe man ein Tröpfchen der ammoniakalischen Lösung mit Thallonitrat (50, b). Die Abscheidung kann durch Abdampfen und Ausziehen mit Ammoniak erfolgen, welches die Verbindung nicht löst.

a. Die Oxyde von Beryllium und Magnesium bleiben zurück. Sie werden in Salzsäure gelöst, der Überschufs von Säure wird durch Abdampfen beseitigt, ein Tropfen Wasser und ein kleines Übermafs von Kaliumhydroxyd zugefügt, abermals abgedampft, und mit Wasser ausgezogen. Die alkalische Lösung enthält das Beryllium. Sie wird mit Ammoniumchlorid abgedampft, der Rückstand mit Wasser ausgewaschen, in Salzsäure gelöst, und nach Austreibung des Übermafses von Säure mit Kaliumoxalat auf Beryllium geprüft (9). In dem Rückstand von der Behandlung mit Kaliumhydroxyd wird nach Magnesium gesucht (8, a).

b. Der Wasserauszug wird abgedampft. Kaltes Wasser läfst Lithiumkarbonat ungelöst. Man löse dasselbe in einem Tröpfchen Salzsäure, dampfe ab, und prüfe mit wenig Wasser und einem Übermafs von Ammoniumfluorid (3, b).

c. Man dampfe nochmals ab, um beurteilen zu können, ob der Rückstand eine Teilung gestattet. Ist dies der Fall, so prüft man einen Tropfen der Lösung mit Uranylacetat auf Natrium (2, a, b), den Rest mit Platinlösung auf Kalium (1, a). Ist die Teilung nicht zulässig, so wende man sich zu der Reaktion mit Ammoniumfluosilikat (2, c) oder mit Wismutsulfat (2, d).

79. Untersuchung auf Säuren.

a. Die Untersuchung auf Säuren wird abgekürzt durch die vorweggenommene Prüfung auf Phosphorsäure und Arsensäure (73, c) und durch Schlüsse, die sich aus den Ergebnissen der Untersuchung auf Metalle ziehen lassen. Salzsäure wird durch die Anwesenheit von Silber ausgeschlossen, Schwefelsäure durch die Anwesenheit von Barium, Strontium und Blei, Chromsäure durch Blei u. s. w.

b. In dem Anteil der Lösung, welcher auf Ammoniak untersucht wurde (73, a), kann Chromsäure und Vanadinsäure gesucht werden. Vanadinsäure wird aus der alkalischen Lösung durch ein Übermafs von Ammoniumchlorid gefällt (45, a), Chromsäure nach Ansäuern mit Salpetersäure durch Zusatz von Bleiacetat zur heifsen Lösung (44, b). Die feinen Nadeln des Bleichromats lassen sich recht wohl neben den Bleiverbindungen anderer Säuren erkennen.

In stark verunreinigten Lösungen kann man sich mit Benzidinchlorhydrat und Natriumacetat helfen (44, a, Anm.).

c. Molybdänsäure und Wolframsäure werden am besten aus

stark angesäuerter Lösung gefällt, durch Zusatz von Ammoniumsalzen und einer Spur von Natriumphosphat (57, a; 58, b). Gilt es, Wolframsäure neben Molybdänsäure nachzuweisen, so wird man schon versuchen müssen, erstere mittelst Salpetersäure zu isolieren (58, a).

d. Borsäure und Kieselsäure sind verhältnismäfsig leicht aufzufinden, weil sie durch Destillation mit Ammoniumfluorid und Schwefelsäure von den Metallen und von anderen Säuren geschieden werden können (39; 41, a). Für Borsäure kann aufserdem Sublimation mit Ammoniumfluosilikat in Anwendung gebracht werden (41, b).

80. Abscheidung von Phosphorsäure und Arsensäure.

Die Anwesenheit von Phosphorsäure und Arsensäure führt meistens Unannehmlichkeiten mit sich, weil das Verhalten vieler Metalle durch diese Säuren abgeändert wird, und weil sie in allen Abschnitten der Untersuchung zum Vorschein kommen können.

a. Zur Beseitigung derselben kann Ammoniumwolframiat oder Zinnoxyd angewendet werden, das Wolframiat nur für kleine Quantitäten. Es wird in verdünntem Ammoniak aufgelöst zu der stark angesäuerten Probe gebracht. Wenn Ammoniumsalze in genügender Menge zugegen sind, und die Probe mit einem Übermafs von Salpetersäure bei Siedhitze abgedampft wird, kann man durch Ausziehen des Rückstandes mit verdünnter Salpetersäure eine Lösung erhalten, die frei ist von Phosphorsäure, Arsensäure und auch von Wolframsäure. In zweifelhaften Fällen wiederhole man die Arbeit mit einem kleineren Zusatz von Ammoniak und Ammoniumwolframiat. Trübe Flüssigkeiten können durch Abdampfen und Ausziehen mit verdünnter Salpetersäure geklärt werden.

b. Für gröfsere Mengen von Phosphorsäure und Arsensäure ist die Behandlung mit Zinn und Salpetersäure vorzuziehen. Der stark angesäuerten Probe werden Schnitzel von reiner Zinnfolie zugesetzt, etwa das vierfache der mutmafslichen Quantität Phosphorsäure. Nach einigen Minuten wird unter Zusatz von konzentrierter Salpetersäure erhitzt, um alles Zinn in unlösliches Dioxyd zu verwandeln. Nach dem Abdampfen können die Metalle mit heifsem Wasser ausgezogen werden (Wismut mit verdünnter Salpetersäure). Phosphorsäure kann nach diesem Verfahren vollständig entfernt werden; von Arsensäure wird ein Teil zu Sesquioxyd reduziert, welches in Wasser nicht unlöslich ist und von verdünnten Säuren in erheblicher Menge gelöst

wird. Mehrere Reaktionen, u. a. die Fällung von Blei als Jodid, können durch dasselbe undeutlich gemacht werden. Man dampfe deshalb auf Platin ab, und erhitze, bis ein Sublimat entstanden ist (70).

81. Trennung der Alkalimetalle (K, Na, Li, Rb, Cs, Tl).

a. Schwefelsäure wird aus der Lösung durch Bariumchlorid entfernt, und ein Übermafs des Fällungsmittels durch Ammoniumkarbonat beseitigt. Alsdann wird die Lösung nach Zusatz von Salzsäure abgedampft und der Rückstand zur Austreibung von Ammoniumchlorid unter einem Deckglase erhitzt. Die zurückgebliebenen Salze werden mit Alkohol ausgezogen, während sie noch gelinde warm sind. Für sehr kleine Proben ist Amylalkohol zu empfehlen, der keine Schwierigkeiten macht durch Anziehen von Wasser und allzu schnelles Verdunsten. Die alkoholische Lösung sammle man in einer Ecke des Objektträgers und erwärme das Glas in einiger Entfernung von dieser Ecke, um das unangenehme Kriechen des Alkohols zu verhindern. Falls Amylalkohol angewendet wurde, mufs der Rückstand auf 140° erhitzt werden, um schwere Alkohole zu verflüchtigen, welche sonst durch milchige Trübung der wässerigen Lösung unbequem werden könnten.

b. Man löse in einem Tropfen Wasser, prüfe mit einer Spur von Natriumjodid auf Thallium (6, b), bringe die Hälfte der Probe auf ein Celluloidplättchen und prüfe mit Ammoniumfluorid auf Lithium (8, b).

Die andere Hälfte wird abgedampft und auf den Rückstand ein grofser Tropfen einer gesättigten Lösung von Kaliumchloroplatinat gebracht. Um die Verdunstung möglichst zu beschränken, legt man einen kurzen Objektträger oder ein kleines Uhrglas auf. Zuerst fallen die Chloroplatinate von Thallium und Caesium, als sehr kleine gelbe krystallinische Körner (Tl_2PtCl_6, beinahe unlöslich, mifst 1—2 μ; Cs_2PtCl_6 3—5 μ). Nach etwa zwei Minuten erscheinen gut entwickelte Oktaëder (10—15 μ) von Rubidiumchloroplatinat, welche über einen weit gröfseren Raum verstreut sind. Vgl. 5, b.

c. Ein Teilchen des Rückstandes von der Behandlung mit Alkohol wird in einen Tropfen Platinlösung (1 : 50) gebracht. Gelbe Oktaëder (bis 70 μ) zeigen die Anwesenheit von Kalium an (1, a). Wenn viel Natrium zugegen ist, so kann das Kaliumchloroplatinat lange Zeit gelöst bleiben; ein endgültiges Urteil ist dann erst nach dem

Eintrocknen des Probetropfens zu gewinnen. Wenn der Rückstand durch Anhauchen befeuchtet wird, so kommen auch Spuren von Kalium deutlich zum Vorschein.

Schwieriger ist die Auffindung kleiner Mengen von Natrium. Die Reaktion mit Uranylacetat (2, a), welche sich durch Schönheit und schnelle Ausführung empfiehlt, versagt unter diesen Umständen. Man kann sich durch Zusatz von Magnesiumacetat oder Zinkacetat helfen (2, b). Auch kann eine gesättigte Lösung von Kaliumantimoniat gute Dienste leisten. Man bringt einige Körnchen der trockenen Chloride in einen Tropfen des Reagens und beschleunigt die Krystallbildung durch ein Tröpfchen Alkohol (49, d).

Nötigenfalls geht man dazu über, Kalium durch ein Übermafs von Weinsteinsäure als Bitartrat zu entfernen. Läfst die Krystallbildung auf sich warten, so erwärme man, füge etwa ein Fünftel Alkohol zu und mache einige Striche mit einem Glasstäbchen. Vollständiges Auskrystallisieren des Kaliumbitartrats erfordert etwa 20 Minuten. Die Mutterlauge wird abgedampft, der gelinde geglühte Rückstand liefert mit verdünnter Essigsäure eine Lösung für die Untersuchung auf Natrium.

82. Lösungen in Salzsäure.

Silber ist ausgeschlossen, dagegen kann Quecksilber zugegen sein, ebenso Thallium, wenn ein Gemisch von Salzsäure und Salpetersäure als Auflösungsmittel benutzt wurde. Beide werden durch Stannochlorid ausgefällt.

Aus Lösungen, welche kein Übermafs von freier Säure enthalten, fällt Wasser Oxychloride von Wismut, Antimon und Tellur.

Zinndioxyd kann durch Kochen gefällt werden, am leichtesten aus verdünnten Lösungen und nach Zusatz von Ammoniumnitrat. Zinn und Tellur sind leicht durch ihr Verhalten zu Caesinmchlorid zu erkennen (35, a; 56, b).

Titandioxyd fällt mit Zinndioxyd nieder. Es wird durch Kaliumferrocyanid und verdünnte Salzsäure gelblich braun gefärbt. Zinn wird neben Titan am besten nach vorheriger Reduktion nachgewiesen. Man reduziert auf Zink, unter Befeuchtung mit Salzsäure, spült das Metallpulver auf einen Objektträger, löst in heifser Salzsäure und prüft mit Oxalsäure (34, c) oder mit Goldlösung (34, a). Zirkoniumdioxyd wird nicht gefällt. S. 159, 160.

Antimon macht ernstliche Schwierigkeiten, wenn es gilt, dasselbe in kleiner Menge neben viel Wismut aufzusuchen.

a. Am sichersten verfährt man in folgender Weise. Wismut wird mit Kaliumbioxalat (48, a) oder mit Kaliumsulfat (48, c) nachgewiesen; für den Nachweis des Antimons schmelze man mit dem fünffachen Volumen Salpeter, bis die Hälfte verflüchtigt ist, ziehe mit heifsem Wasser und ein wenig Kaliumhydroxyd aus, konzentriere und fälle mit Natriumchlorid (49, d).

b. Eine zweite Methode, die mehr Vorsicht erfordert, gründet sich auf die Löslichkeit der Oxychlorids (Antimonylchlorids) in Weinsteinsäure. Die gemengten Oxychloride werden mit Wasser und ein wenig Weinsteinsäure erwärmt. Dabei löst sich Antimon und ein wenig Wismut, das letztere als Chlorid. Man dampfe ab, erwärme den Rückstand mit einem grofsen Tropfen Wasser und ziehe die Lösung von dem Niederschlag von Wismutoxychlorid ab. Nach dem Konzentrieren wird ein Tröpfchen Salzsäure zugesetzt, und mit Kaliumjodid und Caesiumchlorid geprüft (49, a). Gelbfärbung der Flüssigkeit und orangefarbene Krystalle zeigen Antimon an.

Die Prüfung mit Bariumtartrat (Streng) ist für den vorliegenden Fall nicht zu empfehlen, da ihr Gelingen zu sehr von den Einhalten der günstigsten Verhältnisse abhängt. Sicherer ist Zusatz von Thallonitrat oder Thalloacetat zu der von Wismut befreiten und ziemlich weit konzentrierten Lösung in Weinsteinsäure (besser in Kaliumbitartrat), wodurch Kryställchen von dem hemiedrischen Habitus des Kaliumantimonyltartrats hervorgebracht werden. Reiben und kleine Zusätze von Alkohol wirken beschleunigend.

83. Untersuchung von Sulfaten.

Lösungen in Schwefelsäure erhält man bei dem Aufschliefsen von Gesteinsproben mit Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure und bei dem Aufschliefsen mehrerer seltenen Minerale mit Kaliumbisulfat. Diese Gegenstände sollen in besonderen Abschnitten besprochen werden (88—110; 158—167). Hier ist vor allem eine Eigentümlichkeit der Lösungen in Schwefelsäure ins Auge zu fassen, das häufige Vorkommen von unlöslichen Rückständen, die dem Analytiker bisweilen genug zu denken geben. Viele Sulfate, wie die von Wismut, Zirkonium, Thorium und die der Ceritmetalle bilden mit den Sulfaten der Alkalimetalle und mehrerer bivalenter Metalle schwerlösliche Doppelsalze.

Andere, wie die Sulfate der Bariumgruppe, die häufig in den fraglichen Rückständen vorkommen, haben die Neigung, allerlei Verunreinigungen aufzunehmen, Sulfate, Nitrate und Chloride, wodurch starke Veränderungen ihrer Form und Farbe entstehen. Bariumsulfat und Strontiumsulfat erhalten eine gelbliche Farbe, wenn sie aus Lösungen gefällt werden, welche viel Ferrichlorid enthalten. Zugleich nimmt ihre Löslichkeit zu und zwar in stärkerem Maſse für Barium als für Strontium. Alle Abänderungen der Krystalle von Schwerspat und Cölestin können auf diesem Wege nachgeahmt werden, und dabei erreichen die Krystalle des Bariumsulfats dieselbe Gröſse wie die des Strontiumsulfats (20—40 μ). Unter denselben Umständen erleidet Calciumsulfat so tief eingreifende Veränderungen, daſs es ganz übersehen werden kann. Seine charakteristischen schief abgeschnittenen Stäbe und Zwillinge (21, a) verkrüppeln zu Körnern und quadratischen Plättchen von 10—20 μ, die mit Strontiumsulfat verwechselt werden können. Eine Veränderung ähnlicher Art wird durch Aluminiumchlorid zuwege gebracht. Aufkochen mit einer verdünnten Lösung von Ammoniumacetat fällt die Sesquioxyde und stellt die gewöhnliche Form des Calciumsulfats her.

84. Trennung der Sulfate der Bariumgruppe (Ba, Sr, Ca, Pb).

Durch Ausziehen mit Wasser kann Calciumsulfat abgeschieden und in charakteristischen Krystallen dargestellt werden. Zu dem Ende wird der Niederschlag von gemengten Sulfaten flüchtig ausgewaschen und mit einem groſsen Tropfen Wasser erwärmt. Die abgezogene Lösung liefert nach dem Konzentrieren Gipskrystalle, welche im Laufe einer halben Stunde eine ansehnliche Gröſse erreichen. Inzwischen wird die Behandlung mit Wasser zwei oder dreimal wiederholt, in der Absicht, die weniger löslichen Sulfate zu konzentrieren und die letzten Anteile von leicht löslichen Sulfaten und von freier Schwefelsäure zu entfernen. Wird alsdann mit Salzsäure von 1,12 sp. Gewicht gekocht, so krystallisiert nach dem Abziehen und Konzentrieren der sauren Lösung Strontiumsulfat und etwas später auch Bleisulfat; zuletzt erscheint Gips, in langen Nadeln. Ein zweiter Auszug mit heiſser Salzsäure liefert gewöhnlich neben den Sulfaten von Strontium und Blei weit gröſsere Rauten und Stäbchen von

Fig. 85. Strontiumsulfat aus Salzsäure krystallisiert. Vgr. 200.

Bleichlorid (22, a).[1]) Das Strontiumsulfat erscheint bei diesem Versuch in Quadraten und Rechtecken von 4—10 μ, das Bleisulfat in länglichen Sechsecken (12—30 μ). Die Krystalle des Bleichlorids sind dreimal so grofs wie die des Sulfats. Wenn dieselben sich zeigen, so prüfe man mit einem Körnchen Kaliumjodid (22, b). Ist so viel Blei zugegen, dafs sich Strontiumsulfat unter Bleiverbindungen verstecken könnte, so kann man das Bleisulfat mit ätzendem Alkali ausziehen und aus der alkalischen Lösung das Blei als Karbonat niederschlagen (22, d).

Von Bariumsulfat lösen sich nur Spuren in Salzsäure von der angegebenen Konzentration. Nachdem das Blei und der gröfste Teil des Strontiums entfernt ist, mische man den trockenen Rückstand mit dem dreifachen Gewicht Natriumkarbonat, schmelze am Platindraht, ziehe mit Wasser aus, löse den Rückstand in Salzsäure und prüfe mit Ammoniumfluosilikat auf Barium (19, b).

85. Untersuchung der gemengten Sulfate von Wismut, Calcium und Natrium.

Aus gemischten Lösungen von Calcium und Wismut fällt Schwefelsäure neben den wohl bekannten Stäbchen und Nadeln von Gips auch Körner und Scheibchen, die mit Krystallen des Doppelsulfats von Kalium und Wismut (1, c) verwechselt werden können. Noch verwickelter gestaltet sich die Sache, wenn auch Natrium zugegen ist. Selbst ein geübtes Auge ist nicht imstande, kleine Gipskrystalle von den Nädelchen des Natrium-Wismutsulfats (2, d) und den ähnlichen, längeren Nadeln des Natriumcalcium-Wismutsulfats zu unterscheiden. Durch Aufkochen mit Wasser ist die Aufgabe nicht zu lösen; ebensowenig führt Umkrystallisieren aus verdünnter Salzsäure zum Ziel. Am besten wird das Wismut durch Erwärmen mit Salzsäure in Lösung gebracht und alsdann durch Zusatz von Kaliumjodid und Wasser (48, d) als rötliches Oxyjodid niedergeschlagen. Aus der abgezogenen gelblichen Flüssigkeit erhält man nach dem Konzentrieren normale Gipskrystalle. Man dampft hierauf ab, glüht gelinde und

1) Nimmt man konzentrierte Salzsäure, welche viel mehr Strontiumsulfat löst, als Säure von 1,12 sp. G., so kann Bleisulfat in dem zweiten Auszuge gänzlich fehlen. Es kommt dann unter dem Verdunsten der Salzsäure zum Vorschein, neben viel Bleichlorid, welches unter diesen Umständen in Gestalt scharf ausgebildeter Rauten auftritt.

sucht in dem Rückstand das Natrium mittelst Uranylacetat (2, a). Weitere Verwickelungen, durch Hinzukommen von Sulfaten der Ceritmetalle sollen in dem Abschnitt über seltene Elemente erörtert werden (162).

Zum Schlusse dieses Abschnitts mag darauf hingewiesen werden, dafs mikrochemische Methoden vielfach als Hilfsmittel bei quantitativen Untersuchungen in Anwendung kommen können. Der soeben abgehandelte systematische Gang kann gute Dienste leisten, um die quantitative Analyse kleiner Substanzmengen vorzubereiten; daneben sind die im ersten Teil beschriebenen Reaktionen auf einzelne Elemente von Nutzen, wo es gilt, das Auswaschen von Niederschlägen zu verfolgen und an unwägbar kleinen Proben die Reinheit der ausgewaschenen Niederschläge festzustellen, bevor man zum Trocknen und Glühen übergeht.

II. Anwendung der mikrochemischen Methode auf die Untersuchung von Wasser.

86. Qualitative Analyse von Wasser.

Für eine vorläufige Untersuchung von Wasser ist die mikrochemische Analyse im Vorteil durch Ersparnis von Zeit und durch Umgehung eines weitläufigen verwickelten Apparats. Vierzig Kubikcentimeter sind für Untersuchungen gewöhnlicher Art ausreichend, und eine solche Untersuchung kann, mit Einschlufs des Abdampfens, in zwei Stunden ausgeführt werden.

Es mag angenommen werden, dafs das Wasser geprüft werden soll auf Kalium, Natrium, Calcium, Magnesium, Eisen und Blei; auf Chloride, Phosphate, Sulfate und Karbonate; auf Ammoniak und auf salpetrige Säure.

Alsdann mufs eine Portion (a) von ungefähr 20 CC. ohne Zusatz auf 1 CC. konzentriert werden; eine zweite Portion (b) von 10 CC. wird nach Zusatz von zwei Tropfen Salpetersäure auf 1 CC. eingeengt; eine dritte (c) wird ebenso behandelt, nach Zusatz von ein wenig Kaliumhydroxyd.

a. Ein Tropfen der konzentrierten Flüssigkeit (a) wird, mit Salpetersäure angesäuert, weiterer Konzentration auf dem Objektträger unterworfen. Hierbei mufs etwa vorhandenes Calciumsulfat

sofort gefunden werden (21, a). In demselben Tropfen wird mittelst Thallonitrat die Prüfung auf Chloride (60, a) vorgenommen.

Zwei oder drei kleine Tropfen werden unter Zusatz von Calciumacetat auf demselben Fleck verdampft. Der Rückstand wird mit einer warmen Lösung von Gelatine übergossen und an einem kühlen Ort eine Viertelstunde beiseite gelegt. Nach dem Erstarren wird ein Tropfen Salzsäure über der Schicht Gelatine ausgebreitet, welche alsbald Blasen von Kohlensäure zum Vorschein bringt, wenn lösliche Karbonate in dem Wasser zugegen waren (40, b). Hat man einen Schleuderapparat zur Verfügung, so kann der Versuch in solcher Weise abgeändert werden, dafs er auch Bikarbonate und freie Kohlensäure anzeigt. Zu dem Ende wird eine Mischung von Ammoniak mit einer Lösung von Calciumacetat centrifugiert, um Spuren von Calciumkarbonat abzuscheiden. Eine Probe des zu untersuchenden Wassers wird mit 2 CC. der klaren Mischung in eine Proberöhre gebracht und centrifugiert bis das Calciumkarbonat sich als fest haftender Überzug auf dem Boden der Röhre abgesetzt hat. Das Absetzen kann durch mäfsiges Erwärmen (Eintauchen in warmes Wasser) vor dem Ausschleudern beschleunigt werden. Man kann das Wasser ohne besondere Vorsicht abgiefsen, ein wenig Gelatinelösung über den Niederschlag ausbreiten und nach dem Erstarren derselben durch Salzsäure die Kohlensäure austreiben.

Ein grofser Tropfen der konzentrierten Flüssigkeit wird mit Salzsäure angesäuert, abgedampft, der Rückstand bis zur Bräunung der organischen Substanzen erhitzt, mit verdünnter Essigsäure ausgezogen und die abgezogene Lösung zu einem möglichst kleinen Tropfen konzentriert.[1]) Dieser Tropfen wird mit Platinlösung auf Kalium (1, a) und nachher mit Natriumphosphat und Ammoniak auf Magnesium (8, a) geprüft.

Ein anderer grofser Tropfen wird in derselben Weise behandelt und das hieraus erhaltene Probetröpfchen mit Uranylacetat auf Natrium (2, a) untersucht. Wird mit diesem Verfahren keine Reaktion erhalten, so mufs ein wenig Magnesiumacetat oder Zinkacetat zugefügt werden (2, b).

Zwei oder drei kleine Tropfen der zweiten Portion (b) werden

1) Am besten in der Weise, dafs man mittelst einer Kapillarpipette mehrere Tröpfchen nacheinander auf denselben Fleck des Objektträgers setzt, wenn der vorhergehende Tropfen bis auf einen kleinen Rest verdampft ist.

auf demselben Fleck des Objektträgers konzentriert, zuletzt wird nach Zusatz einiger Körnchen Ammoniummolybdat und eines Tröpfchens konzentrierter Salpetersäure gelinde erwärmt. Ist Phosphorsäure zugegen, so wird man rundliche gelbe Körner von Ammoniumphosphomolybdat (52, b) am Rande des Probetropfens finden. Siedhitze ist zu vermeiden, da sie Bildung von Silicomolybdat veranlassen könnte. Ein anderer Tropfen derselben Portion wird mit Kaliumferrocyanid auf Eisen untersucht. Danach wird ein Ring von Glas oder Draht um den Tropfen gelegt, ein Übermafs von Natriumhydroxyd zugesetzt und ein kurzer Objektträger aufgelegt, auf dessen Unterseite ein Tröpfchen Salzsäure ausgebreitet ist. Man erwärmt gelinde, bis sich an dem aufgelegten Objektträger ein feiner Beschlag zeigt, läfst eine halbe Minute abkühlen, mischt den Beschlag mit der Säure und läfst nach Zusatz von ein wenig Platinichlorid verdunsten. Gelbe Oktaëder zeigen die Anwesenheit von Ammoniak an (53, b). In zweifelhaften Fällen konzentriere man drei bis vier Tröpfchen auf demselben Fleck und verfahre weiter, wie angegeben. Man beschränkt dabei zugleich die Möglichkeit von Täuschung durch verspritztes Kaliumsalz.

c. Drei Tropfen von Portion c werden auf demselben Fleck des Objektträgers konzentriert. Dem Rest der Flüssigkeit wird eine Spur Kaliumjodid und einige Stärkekörner zugesetzt. Schliefslich berührt man die Probe mit einem in Schwefelsäure getauchten Platindraht. Die Stärkekörner nehmen eine graulich-violette bis schwarzblaue Färbung an, je nach der Menge von Nitrit, die zugegen ist.

Was von den drei Portionen übrig ist, wird in ein Abdampfschälchen gethan, wobei man Sorge trägt, einen etwaigen Absatz von Bleisulfat durch Erwärmen mit verdünnter Essigsäure und Ammoniumacetat in Lösung zu bringen. Man konzentriert, schliefslich auf dem Objektträger, unter Zusatz von ein wenig Cupriacetat, fügt nach dem Erkalten einen Tropfen gesättigter Lösung von Kaliumnitrit und zuletzt ein Körnchen Thallonitrat zu. Kleine Würfel (3 μ), orangefarben bis schwarzbraun, zeigen die Anwesenheit von Blei an (22, e).

III. Untersuchung von Erzen. Aufsuchung von Edelmetallen.

87. Sulfarseniate, Sulfantimoniate.

Bei der Untersuchung von Erzen, die Schwefel, Arsen und Antimon enthalten, können Abweichungen von dem unter I vorgezeichneten

Gange der Untersuchung vorkommen, die besondere Berücksichtigung verlangen.

a. Die Behandlung mit Salpetersäure, Abdampfung und Sublimation wird in gewöhnlicher Weise ausgeführt (67, 68). Dabei werden Arsen und Antimon als Oxyde isoliert. Ist Quecksilber zugegen, so wird dasselbe als metallischer Beschlag zum Vorschein kommen (70). Wird der Rückstand mit Salpetersäure behandelt, so bleiben unlösliche Sulfate von Blei und Barium zurück, gemengt mit unlöslichem Ganggestein.

b. Bei der Untersuchung auf nassem Wege ist man vor die Wahl gestellt, ob man jede Untersuchung mit der immerhin umständlichen Abscheidung von Arsensäure anfangen, oder sich in anderer Weise mit dem abweichenden Verhalten der Arseniate abfinden will.

Folgt man dem gewöhnlichen Gange, so kann es vorkommen, dafs man mit Ammoniak und Ammoniumkarbonat (76) keine Karbonate, sondern ausschliefslich Arseniate und Doppelarseniate erhält. Eisen und Aluminium werden als amorphe Arseniate gefällt; Mangan, Kobalt, Nickel, Zink und Kupfer als krystallinische Doppelarseniate, welche nicht von den gleichzeitig niederfallenden Doppelarseniaten des Calciums und Magnesiums zu unterscheiden sind. Mangan und Kobalt können als Superoxyde abgeschieden werden, durch Erhitzen der Nitrate bis zu beginnender Schwärzung und Ausziehen mit verdünnter Salpetersäure; Nickel und Kupfer als Tripelnitrite (12, a; 23, a), mit weiterer Trennung durch Reduktion auf Eisen. Für die Aufsuchung von Zink kann man verschiedene Wege einschlagen; man kann das Doppelarseniat durch Erwärmen mit Natriumkarbonat zersetzen (13, a); man kann mit Salzsäure abdampfen und die Chloride der Sublimation unterwerfen (71); man kann auf blankem Eisen, unter Zusatz eines Tropfens Salzsäure einen Teil der Metalle ausfällen und in der Lösung das Zink mit Natriumhydroxyd suchen (13, a, Schlufs), wobei man Wasserstoffperoxyd zusetzt, um die Ausfällung des Eisens zu sichern, oder abdampfen und sublimieren.

Hat man mit gemengten Erzen zu thun, die viel Arsen enthalten, so häufen sich die Schwierigkeiten, und man läuft Gefahr, den einen oder anderen Gemengteil zu übersehen. Man entferne deshalb in solchen Fällen das Arsen zu Anfang der Untersuchung; zunächst und zum gröfsten Teil durch Sublimation, den Rest durch Zinn und Salpetersäure, nach 80, b.

c. Eine andere Abweichung von dem oben beschriebenen systematischen Gange ergiebt sich, wenn etwa gröfsere Mengen Erz = einige Centigramme — zur Verfügung stehen. Alsdann kann es vorteilhaft sein, einige Milligramme der zu untersuchenden Substanz in gebräuchlicher Weise auf Kohle mit einer kleinen Lötrohrflamme zu behandeln, und zunächst die hierbei entstandenen Beschläge, weiterhin den abgerösteten Rückstand mikrochemischer Untersuchung auf nafsem Wege zu unterziehen.

In weifsen oder hellgrauen Beschlägen können in grofsem Abstande von der Probe vorkommen: As_2O_3, KCl, NaCl; in kleinerem Abstand: PbCl, Sb_2O_3, CdO (durch braunrote Farbe gekennzeichnet), $PbSO_4$, ZnO. In gelben Beschlägen können sich, nahe bei der Probe, zusammenfinden: PbO, Bi_2O_3, SnO_2.

Man nehme durch Abschaben mit einem spitzigen Messer kleine Proben der verschiedenen Beschläge, wobei ein wenig mitgeführte Kohle nicht schadet und erwärme zunächst mit Wasser, danach mit Salzsäure. Bleisulfat bleibt gröfstenteils, Zinndioxyd bleibt vollständig zurück.

In den Wasserauszügen prüft man mit Platinchlorid auf Kalium (1, a), mit Uranylacetat auf Natrium (2, a, b), mit Kaliumjodid auf Blei (22, b); in den sauren Lösungen ist mittelst Kaliumjodid Arsen (70), Blei (71), Antimon (70) und Wismut (71), mittelst Natriumkarbonat Zink (13, a) aufzufinden. Bleisulfat kann durch Zusatz von Kaliumhydroxyd in Lösung gebracht und mittelst Natriumbikarbonat in Bleikarbonat (22, d) umgesetzt werden. Um Zinn nachzuweisen (35, a), mufs man mit rauchender Salzsäure erwärmen[1]) oder durch Glühen mit Natriumkarbonat am Platindraht aufschliefsen.

88. Aufsuchung von Edelmetallen.

Auf den ersten Blick scheint es leicht genug, Gold und Platin mit Salpeter-Salzsäure auszuziehen, das Platin mit Caesiumchlorid, das Gold mit Stannochlorid nachzuweisen und schliefslich Silberchlorid mit Ammoniak auszuziehen und aus dieser Lösung krystallisieren zu lassen. Nach einigen Versuchen mit armen Erzen erweist

1) Aus bleihaltigen Zinnbeschlägen können mit Salzsäure und Caesiumchlorid Oktaëder von der Farbe des Kaliumchloroplatinats entstehen. Sie sind gefärbt durch die mit dem Chlorostannat isomorphe Verbindung Cs_2PbCl_6.

sich dies Verfahren nur für Silber als zuverlässig. In einigen Fällen stöfst man auch mit dem Silber auf eine Schwierigkeit, da gediegen Gold mit 50% Silber an Salpetersäure und Salpeter-Salzsäure kaum etwas abgiebt.

Kleine Mengen von Gold und Platin können aus der Lösung verschwinden, wenn das freie Chlor und der Überschufs von Säuren ausgetrieben werden. Wahrscheinlich entstehen Chloroaurate und Chloroplatinate, die in stark verdünnten Säuren unlöslich sind. Statt aufs neue mit Salzsäure auszuziehen, kann man, mit viel mehr Aussicht auf Erfolg, Abscheidung auf trockenem Wege zu Hilfe nehmen.

a. Als Beispiel möge ein kiesführender Quarz gewählt werden. Derselbe wird gestampft, und etwa zwei Gramm des ziemlich feinen Pulvers in einem kleinen Porzellantiegel mit starker Salpetersäure erwärmt, wobei die Hitze langsam bis zu beginnender Rotglut gesteigert wird. Der Rückstand wird mit dem zweifachen Volumen Borax und 0,2 gr Blei auf Kohle in der Gebläseflamme geschmolzen. Die Flamme mufs so geleitet werden, dafs die geschmolzene Masse mehrmals umgewendet wird, um alle Metallkörner zusammenfliefsen zu lassen. Nach dem Erkalten trennt man das Blei durch einige leichte Hammerschläge von der Schlacke, schlägt es in Papier ein und klopft die Schlacke möglichst vollständig ab. Es folgt nun ein Abtreiben mit einer kleinen spitzen Lötrohrflamme, auf einem Stück Kreide, welches man in derselben Weise mit einem Grübchen versieht, wie eine Lötrohrkohle. Wenn das Metallkorn auf ein Viertel seines anfänglichen Durchmessers verkleinert ist, läfst man dasselbe erkalten, bricht es los und reinigt es von Kreide und Glätte durch Klopfen und Reiben zwischen Papier. Das Schmelzen und Abtreiben erfordert zehn bis fünfzehn Minuten. Das Metallkorn wird schliefslich im Stahlmörser ausgeplattet, um die Behandlung mit Salpetersäure zu erleichtern.

b. In den meisten Fällen braucht man nicht das Zerfallen des Bleiplättchens abzuwarten. Die Oberfläche schwärzt sich schnell in der Salpetersäure und es werden dunkelfarbige schwere Teilchen abgeworfen. Bei höheren Goldgehalte macht sich eine bräunliche Färbung bemerklich und es kann alsdann die Untersuchung abgekürzt werden. Man ziehe die Lösung ab, wasche mit einigen Wassertröpfchen, trockne und besichtige unter etwa 80facher Ver-

gröſserung in auffallendem Licht. Man findet dann in günstigen Fällen rechtwinklige Dendriten von metallischem Gold, die von einer goldreichen, aus dem Blei auskrystallisierten Legierung herrühren. Ärmere Proben zeigen braunes Moos, welches, mit einem Objektträger gedrückt und gerieben, Goldfarbe und Goldglanz annimmt. Gelingen diese Versuche nicht, so streife man von dem Blei unter heiſsem Wasser den dunklen Überzug mit einem Platindraht ab. Nach dem Absetzen kann die überstehende Flüssigkeit weggegossen werden. Die saure Lösung wird mit Schwefelsäure abgedampft und aus dem Rückstand mit heiſsem Wasser Silbersulfat ausgezogen. Setzt die Lösung nach dem Konzentrieren klare rhombische Pyramiden ab, so überzeugt man sich vollends mit Kaliumbichromat (7, b) von der Anwesenheit des Silbers. Ist sie arm an Silber, so greife man zu der Prüfung mit einer Spur von Ammoniumchlorid und einem Übermaſs von Ammoniak (7, a).

c. Die schwarzen Teilchen sind auf Gold und Platin zu untersuchen. Man löse dieselben durch Erwärmen mit einem Tropfen Salpetersalzsäure, dampfe vorsichtig ab, füge ein Tröpfchen Wasser zu und ein Körnchen Rubidiumchlorid. Ist vorwiegend Gold zugegen, so scheiden sich monokline gelbe Prismen von Rubidiumchloroaurat aus, denen kleine bräunlichgelbe Oktaëder von Rubidiumchloroplatinat folgen. Diese Oktaëder erscheinen gleich zu Anfang, wenn der Gehalt an Platin irgend erheblich ist. Versagt die Reaktion auf Gold, so füge man ein Körnchen Thallonitrat zu (26, b) oder reagiere mit Natriumjodid und Caesiumchlorid. Nach diesem Verfahren kann das Gold von Erzen, die 30 gr in 1000 Kg enthalten, leicht in 1 gr Substanz nachgewiesen werden. Für Platin liegt die Grenze bei 3 gr in 1000 Kg.

IV. Mikrochemische Untersuchung von Gesteinen.

Bei der Untersuchung von Gesteinsproben pflegt man die mikrochemische Analyse heranzuziehen, wenn die Bestimmung auf Grund krystallographischer und physischer Untersuchung Schwierigkeiten macht oder Unsicherheit bestehen läſst. Demgemäſs greifen bei Untersuchungen dieser Art mikrochemische Reaktionen und krystallographische und physische Kennzeichen ineinander und müssen einander

unterstützen. Hieraus erklärt sich die häufige Bezugnahme auf diese Kennzeichen, welcher man auf den folgenden Seiten begegnen wird.

1. Untersuchung von Schliffen.

89. Reinigung von Dünnschliffen.

Fertige Dünnschliffe sind kein geeignetes Material für mikrochemische Untersuchung. Die Deckgläser müssen nach genügender Erweichung des Kanadabalsams durch vorsichtiges Erwärmen über den Rand des Objektträgers geschoben und abgehoben werden. Aufkochen des Balsams hat leicht zur Folge, daſs der Schliff von dem Objektträger abgehoben wird und am Deckglase haftet; durch ruckweises Schieben wird er meistens in kleine Bruchstücke zerrissen, die sich zu einem unordentlichen Haufen übereinander schieben. Ist das Abschieben des Deckglases gelungen, so wird das Präparat, während es noch gelinde warm ist, mit Baumwolle abgewischt, die mit Terpentinöl getränkt ist, hierauf mit einem in Spiritus getauchten leinenen Lappen. Zu völliger Reinigung dient Wasser, welches in gleichförmiger Schicht, ohne fettige Streifen, von dem Präparat ablaufen muſs. Bruchstücke kann man auf einen Platinspatel überschieben und sie auf demselben zum Glühen erhitzen. Dies abgekürzte Reinigungsverfahren ist nicht statthaft, wenn nach Karbonaten gesucht werden soll.

90. Untersuchung auf harte Mineralien.

Man gehe vom Schleifen zum Polieren über, sobald ziemlich viele durchsichtige Flecke auftreten. Der gröſste Teil des Schliffes pflegt dann noch nahezu undurchsichtig zu sein. Will man Schliffe dieser Art bestellen, so kann man die Dicke für dunkelfarbige Gesteine zu 0,15—0,2 mm, für hellfarbige zu 0,2—0,3 mm ansetzen. Für das Feinschleifen und teilweise Polieren eignet sich eine Schleifplatte von Guſseisen, die einige Tage für gröbere Schleifarbeit gedient hat. Das Feinschleifen geschieht mit geschlämmtem Schmirgel und so viel Wasser, daſs ein dünner Rahm entsteht. Vor dem Polieren wird fast aller Schmirgel durch Abwischen entfernt, der letzte Rest wird mit Wasser und einem Stück Glas verrieben und während des Polierens wird von Zeit zu Zeit reichlich Wasser zugefügt. Wenn Quarz zugegen ist, so zeigen sich alsbald scharf begrenzte glänzende Flecke. Die Reihenfolge, in welcher die einzelnen Gemengteile Politur

annehmen, ist durch ihre Härte bedingt, und fast ebensosehr durch ihre Zähigkeit und durch die Abwesenheit von Spaltungsrichtungen. Obenan stehen Spinell und Zirkon, nahe dabei Turmalin, welcher hierdurch leicht zu Anfang der Untersuchung aufgefunden und von Hornblende und Biotit unterschieden werden kann. Kurz danach wird der Quarz glänzend, ziemlich gleichzeitig mit Cordierit und Granat. Chalcedon und Jaspis zeigen sich nur wenig später, während es noch eine Weile dauert, bis gemeiner Opal, Olivin, Rutil, Magnetit, Chromit, Hämatit und Pyrit glänzend werden. Die Durchschnitte von Granatkrystallen sind meistens mit tiefen Spalten durchzogen; Olivin behält ein staubiges Ansehen, unter der Lupe erscheint er genarbt. Rutil, Magnetit u. s. w. zeigen metallischen Glanz, jedoch nicht in dem Maſse, wie man es nach dem Ansehen von Krystallen erwarten möchte. In merklichem Abstand folgen die Pyroxene; der gemeine Augit durch unregelmäſsige Sprünge und durch den rechteckigen oder achtseitigen Umriſs der Querschnitte gekennzeichnet. Etwas später kommt Epidot zum Vorschein, und zuletzt Hornblende. Die Feldspate nehmen auf Eisen nur geringen Glanz an; um sie zu polieren, muſs man eine Zinkplatte und feines Glas- oder Bimsteinpulver nehmen. — Zu Beobachtungen während der Bearbeitung genügt in den meisten Fällen eine Lupe, welche achtfache Vergröſserung giebt; für weitere Untersuchung benutzt man schwächere Vergröſserungen (20—50fache) des zusammengesetzten Mikroskops und bringt dabei die Präparate in geneigter Lage auf den Objekttisch (vergl. 121, Schluſs), so daſs die polierten Stellen spiegeln.

91. Ätzung polierter Schliffe.

Spiegelglanz kann man durch Polieren mit Eisenrot (Fe_2O_3) auf feinfaserigem Holz oder auf einer Platte aus gleichen Teilen Harz und Schellack erhalten. Man gebraucht hierbei wenig Wasser und setzt das Polieren fort bis die Fläche trocken wird.

Solche vollständig polierte Schliffe werden bisweilen gebraucht, wenn es gilt, in einer Gesteinsprobe die Verteilung von Substanzen zu ermitteln, welche von Säuren angegriffen werden. Der Schliff wird mit Wachs oder Kanadabalsam in der Mitte einer Glasplatte angekittet, und diese als Deckel auf eine Krystallisierschale gelegt, in welcher sich rauchende Salzsäure mit einigen Stücken von geschmolzenem Chlorcalcium befindet, so daſs der Schliff in einer Entfernung von

1—1,5 cm über der Säure hängt. Olivin wird in einer halben Stunde geätzt; für Labradorit mufs man eine Stunde rechnen. Auf den angegriffenen Gemengteilen findet man Tröpfchen von gesättigten Lösungen; man nimmt diese mit Kapillarröhrchen auf und bewahrt sie darin für spätere Untersuchung. Sieht man hiervon ab und hat nur Ätzung im Auge, so genügt eine kürzere Behandlung mit rauchender Salzsäure, bei gelinder Wärme. Nach dem Spülen und Trocknen wird der Schliff mit einer schwachen Vergröfserung untersucht, zunächst in horizontaler Lage, später in geneigter Stellung, mit teilweiser und gänzlicher Abblendung des Unterlichts.

92. Prüfung auf Karbonate.

Zur Auffindung eingesprengter Karbonate wird der Schliff mit einem Tropfen Wasser unter ein Deckglas gebracht, ein Tropfen Salzsäure an eine Kante des Deckglases gesetzt und an die gegenüber liegende Kante ein Streifen Filtrierpapier geschoben. In dem Mafse, wie das Wasser aufgesogen wird, dringt die Säure zwischen Schliff und Deckglas ein, dabei wird die freigemachte Kohlensäure durch das Deckglas am Entweichen gehindert. Ein anderes Verfahren, welches vollkommene Lokalisierung der Kohlensäureentwicklung gestattet, ist unter 40, b beschrieben.

93. Färbung geätzter Schliffe.

Die Kieselsäure, welche bei der Zersetzung von Silikaten durch starke Säuren zurückbleibt, absorbiert basische Teerfarbstoffe und hält dieselben ziemlich fest gebunden. Fuchsin, welches vom Verfasser im Jahre 1871 angegeben und 1882 von ihm abermals, von Haushofer im Jahre 1885 empfohlen wurde, ist allgemein in Gebrauch gekommen. Es färbt sehr stark, und die bläulich roten Flecke und Adern fallen sogleich auf, sie mögen noch so klein sein. Bei alledem sollte man dies Färbemittel fallen lassen, weil es von starkem Licht und von Kanadabalsam verändert wird, und die Neigung hat, Flocken und Häute abzusetzen an allen Stellen des Schliffes die nicht vollkommen glatt und rein sind. Malachitgrün ist frei von diesen Mängeln, dabei übertrifft es Fuchsin an Färbevermögen und löst sich willig in kaltem Wasser. Methylenblau kommt dem Malachitgrün in Färbevermögen und Löslichkeit nahe, ist jedoch nicht ganz frei von dem Fehler, zufällige Häutchen abzusetzen. Safranin des Handels (Tolusafranin) ist weniger löslich als die vorgenannten

Farbstoffe. Es erfordert heifses Wasser und giebt nicht so lebhafte Färbung wie Methylenblau. Dieser Mangel wird einigermafsen durch die Abwesenheit zufälliger Häutchen ausgeglichen. Ziemlich gleichwertig an Färbevermögen, aber leichter zu behandeln ist Rhodamin. Chrysoidin und Bismarckbraun eignen sich nicht zum Färben von Kieselsäure. Die Farbe fällt matt aus und wird durch Auswaschen mit heifsem Wasser zum gröfsten Teil ausgezogen.

94. Verfahren bei dem Färben.

Um die Färbung zu voller Geltung zu bringen, mufs man die Schliffe sehr dünn machen (0,04—0,08 mm) und darauf bedacht sein, bei dem Feinschleifen alle Schrammen und vom Rohschleifen zurückgebliebene Körnung zu vertilgen.

Basische Gesteine werden mit konzentrierter Salzsäure geätzt, saure Gesteine, wie Quarzporphyre, Syenite und die meisten Granite, müssen mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt werden. Die geätzten Schliffe werden abgespült, mit einer gesättigten wässerigen Lösung des Farbstoffs übergossen und für eine Viertelstunde beiseite gelegt. Ein kleiner Zusatz von Ammoniak und gelegentliches Erwärmen pflegen sich nützlich zu erweisen. Nach dem Abpinseln und Spülen in warmem Wasser können die Präparate in nassem Zustande untersucht oder in Kanadabalsam eingelegt werden. Zufällige Flecke und Häutchen werden am schnellsten durch Überfahren mit Salzsäure und schnelles Spülen mit reichlichem Wasser beseitigt.

95. Färbung der Mineralien.

Orthoklas, Albit, Oligoklas, Augit, Hornblende, Epidot und Granat werden in unverwittertem Zustande nicht gefärbt. Sie werden auch von konzentrierter Schwefelsäure nur wenig angegriffen. Risse und Glaseinschlüsse in den Krystallen können durch Färbung sehr gut sichtbar gemacht werden.

Labradorit, Leucit, Olivin nehmen gewöhnlich an den Rändern der Krystalldurchschnitte stärkere Färbung an als in der Mitte. Cordierit zeigt dasselbe Verhalten wie Labradorit. Er kann durch Ätzen und Färben leicht von Quarz unterschieden werden, in Quarz werden nur die Sprünge gefärbt. Serpentin zeigt ungleiches Verhalten. Einige Abänderungen können ohne vorhergehende Ätzung gefärbt werden, andere erfordern Ätzung mit Salzsäure. Bisweilen

kommt dabei auf Schliffen von gleichförmig wachsähnlichem Ansehen ein Netzwerk von überraschender Feinheit und Schärfe zum Vorschein.

Chlorit und Glimmer können ohne vorhergehende Ätzung gefärbt werden; die färbende Lösung dringt zwischen den Blättchen ein. Dasselbe gilt für Talk und für einige Abänderungen von Steatit. Für Chloritschiefer, Glimmerschiefer und Talkschiefer ist eine Lösung von Safranin zu empfehlen, um die Struktur und Zusammensetzung dieser Gesteine bloſszulegen. Sollte die gerunzelte Oberfläche mit Farbstoff überladen sein, so kann durch Überfahren mit Salzsäure und reichliches Abspülen mit kaltem Wasser Abhilfe geschafft werden.

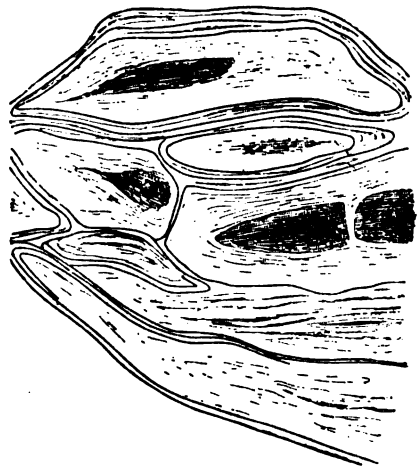

Fig. 86. Gelber Serpentin von Snarum, Norwegen, mit Malachitgrün gefärbt. Vgr. 60.

Anorthit, Nephelin, Eläolith, Sodalith und andere Mineralien, welche leicht mit Salzsäure gelatinieren, werden nach dem Ätzen schon durch Safranin lebhaft gefärbt.

96. Färbung der Grundmasse von Gesteinen.

Die Grundmasse pyrogener Gesteine ist meistens leichter zu färben als die darin ausgeschiedenen Krystalle. Oft zeigt sich besonders lebhafte Färbung da, wo Krystalle und Grundmasse aneinander grenzen, auf gröſsere Porosität oder weiter fortgeschrittene Verwitterung längs diesen Berührungsflächen deutend.

Auf Quarzporphyren und Rhyolithen von homogenem Ansehen bringt Ätzung mit heiſser konzentrierter Schwefel-

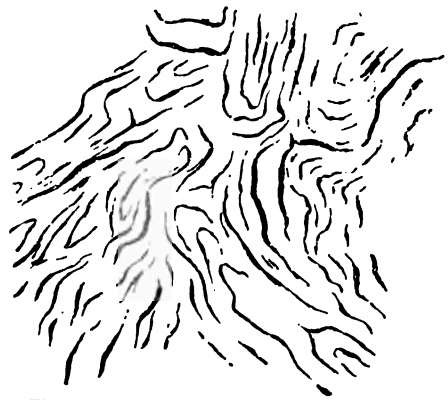

Fig. 87. Halbglasiger Quarzporphyr, Denver, Colorado, mit Malachitgrün gefärbt. Vgr. 90.

säure und Färbung mit Malachitgrün bisweilen perlitische Risse und Fluidalstreifung zur Vorschein.

Ältere basische Gesteine werden zweckmäfsigerweise zweimal gefärbt; das erste Mal nach Ätzung mit Salzsäure von 1,12 sp. Gewicht, das zweite Mal nach Anwendung rauchender Säure.

Basalt wird leicht und lebhaft gefärbt, wenn Mineralien der Nephelingruppe und Metilith in der Grundmasse stark vertreten sind, ebenso wenn dieselbe hauptsächlich aus basischem Glas besteht.

97. Prüfung auf Phosphorsäure und auf Chlor.

Die Fällung der Phosphorsäure als Ammoniumphosphomolybdat (52, b) kann in solcher Weise abgeändert werden, dafs sie mit Vorteil auf Schliffen angewendet werden kann für lokalisierte Nachweisung kleiner Teilchen von Apatit und Phosphorit. Die gebräuchliche Lösung von Ammoniummolybdat mufs hierfür einen starken Zusatz von Molybdat und Salpetersäure erhalten, um auch bei gewöhnlicher Temperatur schnell reagieren zu können. Erwärmung ist zu vermeiden, um nicht Bildung von Silicomolybdat herbeizuführen. Die mikroskopischen Krystalle von Apatit in den Schliffen werden gelöst und ihre Phosphorsäure wird in unmittelbarer Nähe als gelbes Phosphomolybdat niedergeschlagen. Die Schliffe machen den Eindruck als ob sie gefärbt wären, obgleich es sich in Wirklichkeit nicht um Färbung handelt, sondern um eine lokalisierte Fällung.

Das Chlor von Apatit und Sodalith kann auf Schliffen mittelst einer stark angesäuerten Lösung von Silbernitrat nachgewiesen werden. Kurz nach dem Abspülen mit Wasser fallen die weifsen Tüpfel von Silberchlorid nicht sonderlich auf, bei gutem Tageslicht färben sie sich nach 5 Minuten bläulich oder violettlich grau. Bei schwachem Licht kann durch Übergiefsen mit einer verdünnten Lösung von Natriumkarbonat nachgeholfen werden, noch besser durch gleichzeitigen Zusatz von einem Hydroxylaminsalz. Die Reaktion ist streng lokalisiert, verlangt aber einen geübten Beobachter, weil die Färbung oft wenig von den umgebenden Mineralien absticht.[1])

1) Um auf diesem Wege Einschlüsse von NaCl nachzuweisen, mufs Trockenschleifen mit feinen Karborundumsteinen für Herstellung der Dünnschliffe, und eine Lösung von $AgNO_3$ in 80%igem Alkohol als Reagens angewendet werden. Die Reduktion des Chlorsilbers zu metallischem Silber wird mittelst eines Hydroxylamin- oder Hydrochinonentwicklers durch-

98. Prüfung auf Kalium und Aluminium.

Es sind noch zwei lokalisierte Reaktionen kurz zu beschreiben, auf Kalium und auf Aluminium, beide für häufigen Gebrauch zu umständlich.

Die sorgfältig gereinigten Schliffe werden in einer bleiernen Büchse eine halbe Stunde Dämpfen von Fluorwasserstoffsäure ausgesetzt; hiernach werden sie in einem Platintiegel mit Schwefelsäure geräuchert. Es werden nur wenige Tropfen konzentrierter Säure in den Tiegel gethan und eine dicke Lage Asbest darauf, um Spritzen zu verhüten. Damit kein Abtropfen der verdampften Säure statthabe, legt man statt des Deckels von Platin ein Stück ausgeglühter Asbestpappe auf, und fährt mit Erhitzen fort, bis alle Säure verdampft ist. Die Schliffe sind alsdann für die Prüfung auf Kalium genügend vorbereitet. Sie werden dabei mit einer Lösung von Platinichlorid übergossen, welcher ein gleiches Volumen Alkohol zugesetzt ist. Es zeigen sich sogleich gelbe Flecke, welche sich im Laufe einer halben Minute vollständig entwickeln und die Umrisse von Orthoklaskrystallen recht scharf wiedergeben. Zum Abspülen dient Spiritus.

Schliffe, welche auf Aluminium untersucht werden sollen, erfordern weitere Vorbereitung durch Eintauchen in verdünntes Ammoniak. Nach ungefähr zwei Minuten legt man sie zum Trocknen auf Filtrierpapier. Die Prüfung geschieht durch Färben in einer Lösung von Kongorot (42, c) und reichliches Waschen mit kaltem Wasser.

99. Zerteilung von Schliffen.

Stufenweise Zersetzung und Auflösung kann bei der Untersuchung von Gesteinen vorzügliche Dienste leisten.

Die Wirkung von Salzsäure und Schwefelsäure auf die allgemein verbreiteten Gemengteile von Gesteinen ist bereits unter 94 und 95 besprochen.

Für tieferen Eingriff kann man Kieselfluorwasserstoffsäure (Bořicky) oder Mischungen von Ammoniumfluorid und Salzsäure benutzen; ver-

---

geführt; Verstärkung und Umfärbung der Reaktion (zu bräunlichrot) mittelst gemischter, mit Essigsäure angesäuerter Lösungen von Uranylacetat und Kaliumferricyanid.

langt man schnelle Wirkung, so wende man Fluorwasserstoffsäure an, rein oder mit rauchender Salzsäure gemischt.

Kieselfluorwasserstoffsäure ist ein schwaches Lösungsmittel, mehr für oberflächliche Ätzung geeignet, als zur Zerteilung von Gesteinsplättchen.

Ammoniumfluorid, in Salzsäure gelöst, zeigt sehr ungleiche Wirkung, je nach der Konzentration der Salzsäure. Bei Anwendung einer Säure von 1,12 sp. Gewicht hat man bisweilen, zumal für basische Gesteine, lange zu warten, bis der verlangte Grad von Zerteilung erreicht ist; mit rauchender Salzsäure erhält man ein Lösungsmittel, welches reiner Fluorwasserstoffsäure an Wirksamkeit nahe kommt. Fluorwasserstoffsäure kann durch Zusatz von Wasser und von Salzsäure den meisten Gesteinen angepasst werden. Für schwerlösliche Diabase und Gabbros fügt man rauchende Salzsäure zu, für quarzreiche Granite und Porphyre verdünnt man mit dem gleichen oder gar mit dem zweifachen Volumen Wasser. Die Behandlung mit den genannten Lösungsmitteln kann in einem flachen Platinschälchen (Tiegeldeckel) oder auf breiten gefirnifsten Objektträgern (dünne Platten von Celluloid, mit ein wenig Kanadabalsam unter Druck auf erwärmtes Glas gekittet, sind hierfür vorzüglich geeignet) vorgenommen werden. Im letzteren Fall hat man den Vorteil, unter dem Mikroskop den Vorgang im einzelnen verfolgen zu können. Das Objektiv wird durch ein rundes Deckglas geschützt, welches mit einem Tropfen Wasser oder Glycerin angeklebt ist; überdies legt man ein kleines gefirnifstes Uhrglas auf, wenn mit rauchender Säure gearbeitet wird.

100. Ätzung und Zerteilung mit Fluorwasserstoffsäure.

a. Quarz wird von Fluorwasserstoffsäure schnell aufgelöst, so dafs an den Stellen, wo sich gröfsere Quarzkörner befanden, durchgehende Löcher in den Präparaten entstehen.

Feldspat schrumpft und wird trübe, schliefslich undurchsichtig und weifs durch Umwandlung in schwerlösliche Fluosilikate und Fluoaluminate.

Olivin wird narbig und gefurcht. Übrigens wird derselbe von Fluorwasserstoffsäure weit langsamer angegriffen als von Salzsäure.

Granat, Vesuvian, Cordierit, Chlorit, Talk und Glimmer werden allmählich trübe und undurchsichtig, ohne viel zu schrumpfen.

Eine glasreiche Grundmasse wird zuweilen mit grofser Heftigkeit angegriffen, so dass die Säure sich dabei stark erhitzt. Ist sie entglast, so leistet sie gewöhnlich länger Widerstand als die Feldspatkrystalle.

Epidot, Augit und Hornblende bilden ein klares Relief, lange nachdem die umgebenden Gemengteile trübe oder undurchsichtig geworden sind.

b. Der Schliff wird nunmehr mit einigen Tropfen Wasser abgespült und auf einen Streifen Platinblech übertragen. Das Wasser wird abgezogen, ein Tropfen konzentrierter Schwefelsäure aufgesetzt und durch Erhitzen Silciumfluorid ausgetrieben. Diese Behandlung wird wiederholt, bis weifse Dämpfe von Schwefelsäure auftreten. Man hat sich vor hastigem Erhitzen zu hüten, weil dabei der Schliff zerbrechen könnte, wenn er stellenweise durch wasserfreie Sulfate mit dem Platin verkittet ist.

Nachdem die Fluorsalze zersetzt sind, wird der Schliff durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure vom Platin abgelöst und in einem flachen Schälchen mit angesäuertem Wasser vorsichtig gekocht, bis alles Lösliche entfernt ist.

Grobkörnige Gesteine pflegen während des Auskochens zu zerkrümeln. Die Bruchstücke zeigen oft charakteristische Spaltungsflächen. Feinkörnige Gesteine lassen einen Staub fallen, welcher schnell als ein weifslicher Absatz zu Boden sinkt. Man hüte sich, denselben unbesehen wegzuspülen, denn er enthält Mineralien der Spinellgruppe, der Andalusitgruppe, Turmalin, Epidot und als wesentliche Gemengteile Augit und Hornblende. Viele Krystalle sind ganz unversehrt, so dafs sie alle krystallographischen Einzelheiten der Mineralien zeigen. Durch umsichtige Anwendung dieses Verfahrens, geleitet durch mikroskopische Beobachtung und je nach Umständen durch Scheidung mit schweren Flüssigkeiten ergänzt, kann man sich vortreffliches Material für optische und chemische Untersuchung verschaffen. Durch wiederholte Behandlung mit Fluorwasserstoffsäure können viele accessorische Mineralien, wie Staurolith, Cyanit, Turmalin, Zirkon u. s. w. vollkommen isoliert werden.

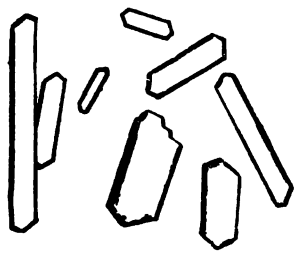

Fig. 88. Augitkrystalle aus Basalt vom Steinsberg, bei Suhl, Thüringen, mit Fluorwasserstoffsäure isoliert. Vgr. 300.

101. Gesonderte Untersuchung der Feldspate.

Die leichte und sichere Abscheidung der Pyroxene und Amphibole würde weit gröfseren Wert haben, wenn nicht leider die gebräuchliche Einteilung der krystallinischen Gesteine hauptsächlich auf die Unterscheidung der Feldspate gegründet wäre. Ein schnelles und sicheres Verfahren zur Abscheidung derselben würde deshalb sehr willkommen sein. Bis jetzt ist man auf Auslesen von grobem Pulver und auf Ätzen gefirnifster Schliffe angewiesen. Bei Anwendung des letzteren Verfahrens ist es durchaus nicht leicht, sich die Überzeugung zu verschaffen, dafs der Krystall, welchen man ätzen will, völlig bloſsgelegt ist. Ein nützlicher Kunstgriff besteht darin, zunächst mit einem Glasfaden oder mit einem dünnen Draht einen Tupfen Dextrinlösung, mit roter Tinte gefärbt, auf dem Krystall auszubreiten und von diesem Anstrich nach dem Trocknen mit einer lanzettförmig zugeschliffenen Nadel alles Überflüssige weg zunehmen. Nach dem Firnissen und Trocknen kann der Krystall mit aller gewünschten Genauigkeit bloſsgelegt werden, und wenn auch kleine Reste des Überzuges übersehen werden sollten, so schaden dieselben nicht, weil sie durch Erweichen des Dextrins alsbald losgetrennt werden.

2. Untersuchung gepulverter Gesteinsproben.

102. Untersuchung auf harte Mineralien.

Einige kleine Scherben werden zu grobem Pulver zerdrückt. Körner von Quarz, Turmalin, Feldspat u. s. w. können unter einer guten Lupe oder unter einer schwachen Vergröfserung des Mikroskops ausgelesen werden. Man bedient sich hierzu einer in Glycerin getauchten Präpariernadel, an welcher die Körner, welche man mit der befeuchteten Spitze berührt, haften. Sie werden in Wassertropfen gebracht, welche man auf einen reinen Objektträger gesetzt hat.

Für die Untersuchung auf Quarz und Turmalin kann man in folgender Weise aus ihrer ansehnlichen Härte Vorteil ziehen. Man bringe zwei oder drei Körner auf den flachen Boden eines umgekehrten Achatmörsers und drücke sie mit einem Stück feinfaserigem Holz (dem stumpfen Ende eines Bleistifts). Sie setzen sich darin so fest, dafs man damit unter ziemlich starkem Druck auf glatten Scherben von Feldspat, Quarz oder Feuerstein reiben kann. Nachdem man zwei bis drei kurze Züge vor- und rückwärts gemacht hat.

wischt man die Probescherben sorgfältig ab und sucht mit der Lupe nach parallelen Schrammen.

Von unregelmäfsigen Bruchstücken von Feldspat kann man oft gute Spaltstücke erhalten, wenn man sie zwischen zwei Stückchen Kupferblech rollt. Sie setzen sich mit ihren scharfen Ecken in dem weichen Metall fest und brechen längs Spaltungsflächen.

103. Ausziehen mit Wasser.

In Gesteinen vulkanischen Ursprungs begegnet man bisweilen löslichen Chloriden und Sulfaten. Natriumchlorid ist aufserdem in Syenit (Frederiksvärn, Norwegen) und in Quarzit angetroffen. Beide werden durch Auskochen mit Wasser im Platinlöffel in Lösung gebracht. Nach dem Konzentrieren auf dem Objektträger verrät sich die Gegenwart von Schwefelsäure meistens ohne besonderes Zuthun durch das Auskrystallisieren von Gipsnadeln (21, a). Man teilt alsdann die Flüssigkeit in zwei kleinere Tropfen und prüft den einen mit Thalliumnitrat auf Chlor (60, a), den anderen mit Caesiumchlorid auf Aluminium (42, a). Lösungen, die man von Anflügen auf Lava erhalten hat, sind aufserdem auf Kalium (1, a), auf Ammonium (53, b) und auf Eisen (43, a) zu prüfen. Findet man nur Spuren von Chloriden oder Sulfaten, so müssen die Versuche mit einer gleichen Quantität Wasser, dem kein Gesteinspulver zugesetzt wird, wiederholt werden, um die Reinheit der Reagentien festzustellen.

104. Ausziehen mit Salzsäure.

Die Gesteinsprobe mufs zunächst im Achatmörser zu unfühlbarem Pulver zerrieben werden. Solch feines Pulver wird viel leichter von Lösungsmitteln angegriffen als die kompakte Substanz eines glatten Schliffes. In Schliffen, die mit Salzsäure geätzt werden, bleiben Orthoklas und Cordierit unverändert, während feines Pulver dieser Mineralien merklich angegriffen wird. Andererseits ist zu bedenken, dafs Einschlüsse von Grundmasse und von zersetzbaren Mineralien durch das Zerreiben bloſsgelegt werden können. Beispielsweise gab Augit vom Firmerich, bei Daun in der Eifel, starke Reaktion auf Natrium und Aluminium. Bei abermaliger Behandlung mit Salzsäure wurde das Mineral nicht angegriffen; es verhielt sich jetzt wie reiner Augit. Es zeigte sich, dafs die Reaktionen in dem ersten Auszug mikroskopischen Einschlüssen von Nephelin und Grund-

masse zuzuschreiben waren. Ähnliche Fälle kommen häufig vor. Sie können ernstliche Irrungen veranlassen, gegen die man sich zu sichern hat, durch wiederholtes Ausziehen und durch Vergleichung mit den Ergebnissen der mikroskopischen Untersuchung von Schliffen.

105. Verfahren bei dem Ausziehen.

Die Behandlung mit Salzsäure wird in Platinlöffeln von ungefähr 10 mm Durchmesser vorgenommen. Die Substanz wird mittelst eines Spatels in den Löffel gebracht; mit Hilfe einer Marke auf dem Spatel kann man, ohne wägen zu müssen, stets mit nahezu gleichen Substanzmengen arbeiten. Man nimmt zweckmäfsigerweise etwa 20 mg des feinen Pulvers, einem halbkugeligen Häufchen von 3 mm entsprechend. Aus einer kleinen Pipette läfst man so viel Salzsäure von 1,12 sp. Gewicht einlaufen, dafs sie das Pulver bedeckt. Man erhitzt nun ungefähr eine halbe Minute lang zu gelindem Sieden, bis das Pulver anfängt trocken zu werden, ergänzt das Volumen mit Wasser, erhitzt nochmals, um den Inhalt des Löffels zu mischen, und läfst eine Minute lang absitzen.

Die Lösung bringt man in eine Ecke eines Objektträgers, zum Klären. Filtrieren ist zu umständlich; trübe Lösungen werden abgedampft, die Rückstände mit angesäuertem Wasser gelinde erwärmt, die klaren Lösungen in die nächste Ecke abgezogen und zu dem ursprünglichen Volumen konzentriert.

Kochen mit Salzsäure auf Objektträgern ist möglichst zu vermeiden. Benutzt man Objektträger zum Ausziehen der Gesteinsproben, so mufs der Einflufs des Glases auf die Ergebnisse der Versuche ermittelt werden. Hierfür dampft man reine Salzsäure auf einem Objektträger ab, erwärmt den Rückstand mit einigen Tropfen Wasser und einem kleinen Tropfen Salzsäure und prüft auf Alkalimetalle und Calcium. Meistens wird man mehr Natrium und Calcium, bisweilen auch Kalium finden, als übersehen werden darf.

106. Untersuchung der Lösung in Salzsäure.

Die Lösung wird mit Hilfe eines Kapillarröhrchens in drei Tropfen, a, b und c geteilt.

a. Man prüft mit einem Tröpfchen Platinlösung. Gröfsere Mengen von Kalium geben sofort oder nach kurzer Zeit einen krystallinischen

gelben Niederschlag; Spuren kommen zum Vorschein, wenn die Flüssigkeit nahezu verdunstet ist (1, a).

b. Der Probetropfen wird mit Ammoniak und Ammoniumkarbonat abgedampft, der Rückstand bis zur Verflüchtigung der Ammoniumsalze erhitzt, mit Wasser ausgezogen und diese Lösung abermals abgedampft. Auf den Rückstand bringt man in dünner Schicht eine gesättigte Lösung von Uranylacetat in verdünnter Essigsäure. Enthält der Probetropfen zu wenig Natrium, um ohne langes Abwarten die gelben Tetraëder des Natrium-Uranylacetats zu geben, so setzt man ein wenig Magnesiumacetat zu[1]), welches die Entstehung eines Tripelsalzes mit nicht mehr als 1,5 % Natrium veranlafst (2, b). Da Magnesiumacetat mit Spuren von Natrium verunreinigt sein kann, wird darauf aufmerksam gemacht, das Zinkacetat dieselben Dienste leistet.

c. Man erwärme einige Sekunden lang, nach Zusatz von ein wenig Natriumsulfat. Zeigen sich keine Nadeln, so fahre man mit behutsamem Erwärmen fort, bis sich ein schmaler trockener Saum zeigt (21, a). Für Spuren von Calcium mufs man abwarten, wie unter a. Wenn nur ein Häutchen von Flüssigkeit übrig ist, bringe man ein Körnchen Caesiumchlorid auf dasselbe und befördere dessen Auflösung durch Anhauchen (42, a). Auf diese Weise können sehr kleine Mengen von Aluminium aufgefunden werden. Schliefslich setze man Ammoniumchlorid und ein Übermafs von Ammoniak zu, erwärme mäfsig und bringe ein Körnchen Natriumphosphat in die warme Flüssigkeit (8, a). Für Spuren von Magnesium mufs man zehn Minuten abwarten.

Ist die Menge der Lösung zu klein um Teilung zu gestatten, so fange man an wie unter a, gehe dann zu c über für die Untersuchung auf Calcium unter Verwendung von Schwefelsäure, prüfe mit Ammoniumfluosilikat auf Natrium (2, c), und verfahre weiter, wie unter c für Aluminium und Magnesium angegeben ist.

107. Deutung der Ergebnisse. Holokrystallinische Gesteine.

Hat man mit holokrystallinischen Gesteinen zu thun, wie mit Granit, Syenit, Diorit u. s. w., so stammen die Alkalimetalle und das

1) Enthält die Lösung bereits viel Magnesium neben wenig Natrium, so giebt sich ersteres schon hier zu erkennen, indem statt der gelben Tetraëder des Doppelsalzes die blafsgelben gröfseren Rhomboëder des Tripelacetats entstehen (2, b).

Calcium von Feldspaten, und sind von einer grofsen Menge von Aluminium begleitet. Magnesium weist auf Biotit.[1])

Hat man Veranlassung, die Anwesenheit von mehr als einer Varietät von Feldspat vorauszusetzen, so kann man sich weiteren Aufschluſs zu verschaffen suchen durch mehrmaliges Ausziehen und hat dabei auf das Verhältnis des Calciums zu den Alkalimetallen zu achten. Von den Feldspaten wird Anorthit zuerst angegriffen; er bringt eine so grofse Menge von Calcium in die Lösung, daſs Schwefelsäure sogleich eine reichliche Krystallisation von Calciumsulfat hervorruft. Danach folgt Labradorit, welcher neben viel Calcium ein wenig Natrium und oft ziemlich viel Kalium liefert. Orthoklas und Mikroklin werden schwieriger angegriffen. Sie geben Lösungen, in welchen die Alkalimetalle vorherrschen. Einige Proben gaben fast ausschlieſslich Kalium (u. a. Orthoklas aus Porphyr von Oberried im Schwarzwald), andere gaben Kalium, ziemlich viel Natrium und ein wenig Calcium (Orthoklas von Utö, grüner Mikroklin von Pikes Peak, Colorado). Zuletzt werden Albit und Oligoklas angegriffen; sie bringen vorwiegend Natrium in die Lösung. Bei den vier letztgenannten Abarten hängt die Stärke der Reaktion hauptsächlich von dem Grade der Verwitterung ab. Es ist ein empfehlenswertes Verfahren, mit wiederholter Ausziehung und stufenweise gesteigerter Konzentration der Säure vorzugehen; man erwärme zehn Sekunden mit dem ersten, eine halbe Minute mit dem zweiten, eine ganze Minute mit dem dritten Aufguſs von Säure.

108. Hemikrystallinische Gesteine.

Für Gesteine von porphyrischem Gefüge wird die Deutung der Ergebnisse verwickelt durch Ungewiſsheit in Betreff der Zusammensetzung der Grundmasse. Indessen bietet das Verhältnis des Calciums zu den Alkalimetallen auch hier einigen Anhalt für die Bestimmung der Gesteine; es gestattet anzugeben, ob das untersuchte Stück zu den Oligoklas- oder zu den Labradoritgesteinen gehört, vorausgesetzt, daſs zuverlässige Vergleichsstücke herangezogen werden. Man beachte, daſs der nicht selten vorkommende Melilith ähnliches Verhalten zeigt wie Anorthit. Eine starke Reaktion auf Natrium im

1) Viel Mg mit wenig Al im ersten Auszug weist auf Olivin (Olivindiabas und Gabbro).

ersten Auszug weist auf Nephelin[1]); Gipskrystalle in diesem Auszug sind auf Nosean zurückzuführen, vorausgesetzt, dafs die Gesteinsprobe vor der Anwendung von Salzsäure mit Wasser erschöpft wurde (101). Starke Reaktion auf Kalium läfst auf Leucit schliefsen, welcher in der Grundmasse versteckt sein kann. Ein reichlicher Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat weist auf basaltische Gesteine, wenngleich das Mikroskop keine erhebliche Ausscheidung von Olivin erkennen läfst. Hier, und in vielen ähnlichen Fällen ist das Heranziehen zuverlässiger Vergleichsstücke das einzige Mittel, in der Verwirrung, welche durch haarspaltende Klassifikation geschaffen ist, einen Ausweg zu finden. Vom Standpunkt des Chemikers gesehen, stellt ein gewisser Gehalt an Magnesium, welches leicht durch Salzsäure ausgezogen wird, ein Gestein von porphyrischem Gefüge in die basaltische Gruppe, einerlei ob es reichlich mit Olivinkörnern gesprenkelt oder fast frei davon ist. Man nehme einen unzweifelhaften Basalt mit wenig Olivin zum Vergleichsmuster, alsdann ist man in stand gesetzt, mit zwei einfachen Prüfungen auf Magnesium zum Ziel zu kommen, und gebraucht dazu ein Viertel der Zeit, welche zum Absuchen und Vergleichen von einem halben Dutzend Schliffen nötig ist.

109. Stufenweise Zersetzung durch Fluorwasserstoffsäure.

Nachdem Nephelin, Olivin u. s. w. durch wiederholte Behandlung mit Salzsäure fortgeschafft sind, wendet man sich zu stufenweiser Zersetzung mit Fluorwasserstoffsäure. In der Regel ist mit vorhergehender Anwendung von Schwefelsäure wenig zu gewinnen. Allerdings wird Labradorit von konzentrierter Schwefelsäure in der Wärme vollständig zersetzt, aber es erfolgt gleichzeitig Zersetzung des Biotits und auch die kieselsäurereichen Abänderungen von Glimmer und Feldspat werden merklich angegriffen.

Hat man viele Muster zu untersuchen, so ist der Gebrauch von reiner Fluorwasserstoffsäure zu empfehlen, welche in Büchsen von

---

1) Um zu ermitteln ob vielleicht Sodalith vorliegt, mufs ein Auszug mit Salpetersäure gemacht und auf Chlor (60, a) geprüft werden. Ob man mit Analcim zu thun hat, welcher neuerdings mehrfach in Gesteinen von porphyrischem Gefüge angetroffen wurde, mufs durch Untersuchung von Schliffen in polarisiertem Licht ausgemacht werden, wobei der Analcim ein ähnliches Verhalten zeigt, wie Leucit.

Ebonit mit eingeschliffenem Stopfen[1]) bewahrt wird. Man spart damit an Zeit und ist bei der Prüfung auf Kalium gegen Verwechselungen gesichert. Für gelegentlichen Gebrauch verdient Ammoniumfluorid den Vorzug. Man setze davon ungefähr das halbe Volumen des übrig gebliebenen Gesteinspulvers zu, lasse Salzsäure zufliefsen wie unter 104 und wende mäfsige Erwärmung an. Der trockene Rückstand wird mit Schwefelsäure befeuchtet und erhitzt, bis keine weifsen Dämpfe mehr entweichen. Hatte man Ammoniumfluorid angewendet, so mufs die Hitze bis zu beginnender Rotglut gesteigert werden, um sicher zu sein, dafs kein Ammoniumsulfat in der Probe zurückbleibt. Dabei ist zu bedenken, dafs in Rotglühhitze die Sulfate von Aluminium und Eisen teilweise Zersetzung erleiden. Man fügt aus diesem Grunde verdünnte Schwefelsäure zu und erwärmt abermals, bis die überschüssige Säure gröfstenteils verdampft ist. In Betreff des Auflösens, Klärens und der Untersuchung verfahre man nach 103 und 104.

110. Wirkung der Fluorwasserstoffsäure auf die gesteinsbildenden Mineralien.

Eine starke Reaktion auf Magnesium in dieser Lösung ist von Biotit abzuleiten. Aus den Feldspaten gelangen Alkalimetalle und Calcium in dieselbe. Ein wenig von dem zurückgebliebenen Pulver wird in einem Wassertropfen mit schwacher Vergröfserung untersucht, um die Menge von Lösungsmittel schätzen zu können, welche zur Fortschaffung des übrigen Feldspats nötig ist. Die zweite Lösung bietet nicht viel Bemerkenswertes, da sie Bestandteile der Feldspate und der Pyroxene und Amphibole enthält. Hatte man Cordierit für Feldspat angesehen, so findet man viel Magnesium neben wenig Alkalimetall. Ein grofser Teil des Cordierits bleibt bei dem Augit und der Hornblende. Wenn alle farblosen Splitter verschwunden sind, kann man darauf rechnen, in der nächsten Lösung entscheidende Reaktionen für die Bestimmung der Pyroxene und Amphibole zu erhalten. Natrium weist auf Aegyrin und Arfvedsonit, Magnesium auf rhombische Pyroxene und Amphibole. Gleichzeitig nimmt die Menge des Aluminiums ab, oft findet man nur Spuren davon in der Lösung.

---

1) Zu beziehen von Dr. R. Muencke, Berlin, Luisenstr. 58.

111. Accessorische Mineralien.

Zuweilen bleibt ein Rückstand von Mineralien, die von Fluorwasserstoffsäure wenig angegriffen werden. Ist derselbe schwarz oder mit schwarzen Splittern gesprenkelt, so suche man nach Turmalin, indem man einige der dunkelfarbigen Splitter über dem Objekttischnicol des Mikroskops dreht. Turmalin zeigt dabei starken Dichroismus von gelb zu schwarz. Staurolith erscheint gleichmäfsig braun, gewöhnlich sind seine Splitter durchlöchert oder narbig, von eingeschlossenen Quarzkörnern, welche durch die vorhergehende Behandlung weggeätzt sind. Chromit ist schwarz, undurchsichtig; er leistet der Behandlung mit Fluorwasserstoffsäure sehr lange Widerstand. Man schmelze ein Körnchen mit Salpeter und Natriumkarbonat und prüfe mit Silbernitrat (44, a). Ilmenit wird schneller angegriffen; er verliert Titan (36) und wird rot.

Ein licht gefärbter Rückstand kann Andalusit, Cyanit, Sillimanit, Spinell, Zirkon und Rutil enthalten. Splitter von Spinell zeigen sehr blasses Rot oder Flaschengrün (Pleonast); Splitter von Zirkon ein dunkleres bräunliches Rot. Die beiden Mineralien sind in polarisiertem Licht leicht zu unterscheiden, da Spinell isotrop ist. Will man auslesen, so ist Einschaltung eines dünnen Glimmerplättchens (Grau I. Ordn.) zwischen dem Ocular und dem oberen Nicol nützlich.

Eisenreicher Rutil kann mit Staurolith verwechselt werden. Licht gefärbter Rutil erscheint in dünnen Splittern gelb oder orange. Er widersteht der Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure weit länger als Ilmenit. — Spinell giebt bei anhaltender Behandlung mit Fluorwasserstoffsäure eine klare Lösung; mit Ammoniumfluorid und Salzsäure erhält man farblose Oktaëder (42, b), aber keine Würfel und Hexagone von Fluosilikaten. Die Mutterlauge enthält viel Magnesium. Man bringt das Mineral mit dem Lösungsmittel auf einen gefirnifsten Objektträger und bedeckt mit einem kleinen gefirnifsten Uhrglas, da vollständige Zersetzung mehrere Stunden erfordert. Über Zirkon und Rutil vergleiche man 36 und 37, und in diesem Teil den Abschnitt über seltene Elemente. Andalusit hat das Ansehen von Quarz, Cyanit zerbricht zu dünnen Plättchen und Stäbchen, Sillimanit giebt Splitter und unregelmäfsige stabförmige Bruchstücke von feinfaserigem Gefüge. Alle drei sind stark polarisierend. Durch Fluorwasserstoffsäure werden sie langsam zersetzt und geben

damit eine klare Lösung. Aus dieser Lösung fällt Ammoniumfluorid Oktaëder von Ammoniumfluoaluminat (42, b). Die Mutterlauge enthält viel Silicium, aber weder Alkalimetalle noch Calcium oder Magnesium.

V. Untersuchung von Glas.

112. Voruntersuchung.

Das Verfahren zu mikrochemischer Untersuchung farbloser Gläser und Glasuren schliefst sich dem im vorhergehenden Abschnitt abgehandelten Gange der Untersuchung gepulverter Gesteine so nahe an, dafs in vielen Stücken auf die §§ 102—110 verwiesen werden kann. In noch höherem Mafse gilt dies für Flaschenglas, welches in Zusammensetzung und chemischem Verhalten kaum von Obsidian und Pechstein abweicht. Im Ganzen ist die Aufgabe leichter zu lösen, weil die wesentlichen Bestandteile der genannten Gläser niemals in kleiner Menge zu suchen sind und an accessorischen kaum andere vorkommen als Eisen und Mangan.

Anders ist es mit farbigen Gläsern und Schmelzfarben bestellt. Hier kommen als wesentliche Bestandteile zu den Bestandteilen von farblosem Glas an zehn färbende Metalle, die zum Teil in recht kleiner Menge zugegen sein können. Demgemäfs ist die Untersuchung der farbigen Gläser in anderer Weise vorzunehmen, und weiter können die farbigen Gläser nach den Farben in Unterabteilungen gebracht werden, wobei man von der Farbe des Glases auf die färbenden Metalle schliefst.[1]) In farbigem Tafelglas und Hohlglas sind selten mehr als zwei färbende Metalle zugegen und gewisse Kombinationen sind von vornherein ausgeschlossen. Beispielsweise ist in gelbem Glase kein Kobalt, in rotem kein Chrom, in weifsem Glas keines der stark färbenden Metalle vorauszusetzen. Um bei Schmelzfarben in dieser Weise vorgehen zu können, bedarf es schon längerer Erfahrung und bei opaken Gläsern mit gebrochenen Farben, die für Glasmosaik bestimmt sind, darf man sich vollends auf unerwartete Kombinationen gefafst machen.

1) Weifses Glas: Calciumphosphat, Kryolit, Sn (oft bleihaltig). Schwarz: Gemisch von Fe, Mn, Cu. Grün: Cr, Cu, oft mit Co. Blau: Co, seltener Cu mit Sn. Rot: Cu mit Fe, seltener Au (bleihaltig). Gelb: Fe, Ag, Sb mit Pb. Grünlichgelb: U.

Ungefärbte Gläser können in bleifreie und bleihaltige eingeteilt werden. Die letzteren werden von Salzsäure weit stärker angegriffen, überdies findet Borsäure fast nur für Bleigläser Verwendung. Zu vorläufiger Orientierung kann angenäherte Bestimmung des Brechungsexponenten dienen, die an scharfkantigen mikroskopischen Scherben nach dem Verfahren von Schroeder v. d. Kolk schnell auszuführen ist. In einer Flüssigkeit von gleichem Brechungsindex verschwinden die Umrisse der Glasscherben; ist dies nicht der Fall, so schiebt man, mit schwachem Objektiv und starkem Condensor, ein schwarzes Papier oder ein dünnes Blech unter den Objektträger, und achtet auf das Verhalten von Scherben, deren scharfe Kanten von dem vorrückenden Schatten berührt werden. Bleiben die in den Schatten eintretenden Kanten hell, während die abgewendeten dunkel werden, so ist der Brechungsindex des Glases der höhere, werden die abgewendeten Kanten hell, die dem Schatten zugekehrten dunkel, so hat die Flüssigkeit stärkere Lichtbrechung als das Glas. Man kann hierbei folgende Stufenleiter annehmen. Optisches Crownglas hat gleichen oder nur wenig höheren Brechungsindex wie Benzen und Xylen (1,50), statt deren man auch das weniger flüchtige Cedernöl (1,51) nehmen kann. Gewöhnliches farbloses Glas (Fensterglas, Spiegelglas) kommt nahezu mit Nitrobenzen (1,55) überein; Flaschenglas nähert sich Anilin (1,60), dessen Brechungsindex von bleihaltigem Krystallglas erreicht und übertroffen wird. Optisches Flintglas hat höhere Brechungsindices als Chinolin (1,62); die bleireichsten Sorten nähern sich Methylenjodid (1,74), thalliumhaltiges Bleiglas kann dasselbe noch übertreffen. Weiteren Anhalt kann man durch einen Schmelzversuch erhalten. Man schmelzt auf Kohle mit einer reduzierenden Lötrohrflamme. Sehr strengflüssig: Kieselreiches Kaliglas; weniger strengflüssig: Natronglas (die Schmelzbarkeit nimmt mit dem Natrongehalt zu); leichtflüssig: Bleiglas; sehr leichtflüssig: borhaltiges Bleiglas. Dabei ändern die Bleigläser ihr Ansehen, sie werden in der Hitze gelb, nach dem Erkalten grau, trübe und halbmetallisch glänzend.

113. Zurichtung der Proben.

Um das Pulvern des Glases zu erleichtern löscht man rotglühende Scherben in Wasser ab, zerdrückt das Grus in einem Porzellanmörser und kann nun zum Zerreiben in einer Achatschale übergehen. Das Feinreiben wird, unter Zusatz von Wasser, fortgesetzt, bis man kein

Knirschen mehr verspürt. Das Wasser nimmt beträchtliche Mengen von Alkalien auf, es kann auch Blei und Thallium in Lösung halten. Man läfst absitzen und pipettiert ab. Schneller kommt man zum Ziel mit Abdampfen und Ausziehen des Rückstandes mit heifsem Wasser. Das ausgezogene Glaspulver wird getrocknet und in einen Platinlöffel gebracht. Es betrage ungefähr 0,2 gr. Umständlicher und nicht immer ausführbar ist die Vorbereitung von Scherben glasierter und bemalter Thonwaren. Man suche sich möglichst ebene Scherben zu verschaffen, am besten solche, auf denen sich Klumpen und Schlieren von Glasur oder Farbe gebildet haben. Die Fläche, welche untersucht werden soll, kittet man, in derselben Weise, wie einen angeschliffenen Gesteinsscherben, mit Kanadabalsam auf einen dicken Objektträger und schleift mit Karborundum oder Schmirgel, bis das Plättchen gleichmäfsig durchscheinend geworden ist. Alsdann geht man (nach 90) zum Feinschleifen und Polieren über. Dies ist unerläfslich, denn erst nach dem Polieren kann mit Sicherheit ausgemacht werden, ob das Präparat den Anforderungen genügt. Hat man mit Fayence zu thun, so geht das Schleifen schnell genug von statten und Überbleibsel von Thonmasse fallen bei durchgehendem Licht als dunkle, bei auffallendem Licht als matte weifsliche Flecke und Streifen ins Auge. Mit Porzellan hat man ein gut Teil mehr Mühe, weil das Schleifen langsamer fördert und weil es nicht wohl möglich ist, mit unbewaffnetem Auge auszumachen, ob die harte und durchscheinende Porzellanmasse vollständig entfernt ist. Man ist hier auf die erst bei 300facher Vergröfserung sichtbar werdenden Mikroliten (Sillimanitstäbchen) des Porzellans angewiesen, welche in der Glasur nicht angetroffen werden. Krummflächige Scherben sind kaum anders als auf der Drehbank, mit Diamant oder Karborundum, zu bearbeiten, und hierbei ist es gar nicht leicht, den rechten Zeitpunkt für die Beendigung der Arbeit zu treffen.

Einzelne Partieen eines Dünnschliffs werden isoliert, indem man die angrenzende über eine scharfe Kante des erwärmten Objektträgers vorschiebt und nach dem Erkalten durch allmählich gesteigerten Druck abbricht. Man legt das Präparat, den Schliff nach unten, auf eine Glas-, oder Metallplatte, drückt gelinde an und kippt den Objektträger um die scharfe Kante, als ob man den Deckel eines Kastens aufklappen wollte. Durch Wiederholung dieses Verfahrens erhält man einen Streifen, und aus diesem durch zweimalige Anwendung

desselben Kunstgriffs ein viereckiges Stückchen von der verlangten Beschaffenheit.

114. Untersuchung auf Alkalimetalle.

Den Wasserauszug säuert man mit Essigsäure an und teilt ihn in zwei ungleiche Tropfen. In dem kleineren sucht man mit Platinchlorid nach Kalium (1, a), in dem gröfseren mit einem sehr kleinen Zusatz von Kaliumjodid nach Blei und Thallium (22, b; 6, b). Hat man viel Kalium gefunden, so kann aus dem gröfseren Tropfen der gröfste Teil nach dem Vorschlage von Hemmes (81, c) als Kaliumbitartrat entfernt werden, um die Reaktion auf die unter diesen Umständen voraussichtlich kleine Menge von Natrium (2, b) empfindlicher zu machen.

115. Behandlung mit Salzsäure.

Das mit Wasser ausgezogene Glaspulver wird in einem Platinlöffel mit so viel rauchender Salzsäure versetzt, dafs es völlig damit bedeckt ist, bis zum Dampfen erwärmt und bis zum Trockenwerden auf dieser Temperatur (etwa 70°) gehalten. Einmaliges Abdampfen im unbedeckten Löffel (3—4 Minuten) war ausreichend, um von Fensterglas, von Bruchstücken einer Kochflasche und eines Verbrennungsrohres überreichliche Reaktion auf Calcium, von dem erstgenannten auch Reaktion auf Aluminium zu erhalten. Will man, für Untersuchung auf Aluminium, Bor und Phosphor weiter gehen, so setze man den Platinlöffel in einem Ring von Kork auf ein Wasserbad, so dafs sein Boden etwa 2 mm von dem heifsen Kupfer entfernt bleibt und decke ihn mit einem Platinschälchen (kleinen Tiegeldeckel), das man mit Wasser gefüllt hält. Auf diese Weise kann die Behandlung mit Salzsäure über eine halbe Stunde ausgedehnt werden. Stets dampft man schliefslich zur Trocknis ab, um abgeschiedene Kieselsäure unlöslich zu machen und erwärmt den Rückstand mit Wasser und einem Tröpfchen verdünnter Salzsäure, jedoch nicht bis zum Sieden. Von kieselreichem Natronglas wird durch halbstündliche Digestion mit Salzsäure etwa ein Fünftel, von bleihaltigem Krystallglas (von Baccarat) mehr als ein Drittel zersetzt. Durch stundenlanges Erhitzen mit wiederholt gewechselter Säure kann vollständige Zersetzung erzielt werden. Für qualitative Untersuchung ungefärbter Gläser kann man hiervon absehen, da die Zusammensetzung des

zurückgebliebenen Glaspulvers von der des zersetzten Anteils nicht merklich verschieden ist.

116. Untersuchung der Lösung in Salzsäure.

Man konzentriert auf einem Objektträger, bis sich eine schmale Randkruste bildet und läfst erkalten. Liegt ein Bleiglas vor, so bilden sich jetzt spiefsige Krystalle von Bleichlorid (22, a). Ein Tröpfchen wird auf einen anderen Objektträger gebracht, für bestätigende Prüfung mit Jodid (22, b). Ist der Haupttropfen trübe, so wird er auf dem Objektträger abgedampft und der Rückstand vorsichtig mit sehr verdünnter Salzsäure erwärmt, wonach es meistens gelingt, klare Lösung abzuziehen. In einem Teil der klaren Lösung wird Calcium mittelst Natriumsulfat nachgewiesen (21, a). Fällt zwischen den in grofser Zahl auftretenden Gipskrystallen ein weifses Pulver aus, so kann dasselbe Bleisulfat oder Bariumsulfat sein. Um darin nach Barium zu suchen, zieht man die Flüssigkeit ab und entfernt aus dem Niederschlage das Bleisulfat durch Natriumhydroxyd. Die abgezogene Flüssigkeit teilt man, wenn man nicht vorzieht, für die Untersuchung auf Zink (13, a oder c) eine besondere Probe des Glaspulvers (0,1 gr.) der Behandlung mit Salzsäure und der Sublimation (71) zu unterwerfen. Man sucht alsdann mit Cäsiumchlorid nach Aluminium (42, a) und schliefslich in demselben Tropfen nach Magnesium (8, a), welches in Glas selten und nur in kleiner Menge angetroffen wird. Den Rest der Lösung in verdünnter Salzsäure benutzt man zur Prüfung auf Bor und Phosphor. Borsäure und Borate kommen hauptsächlich für die Herstellung leicht schmelzbarer bleihaltiger Glasuren und Schmelzfarben, und mit ziemlich hohem Prozentsatz für Eisenemaille in Anwendung. Da alle diese Gläser von Salzsäure stark angegriffen werden, ist es ausreichend, ein Tröpfchen der Lösung auf ein Streifchen Curcumapapier zu bringen und durch Umlegen um ein mit heifsem Wasser gefülltes Reagensrohr zu trocknen. Ist Borsäure zugegen, so entsteht ein rotbrauner Fleck (am besten auf der Rückseite sichtbar), der durch Befeuchten mit Ammoniak schwarzgrün wird. Phosphorsäure wird mit Salpetersäure und Ammoniummolybdat nachgewiesen (52, b). In Glas kommt sie niemals in kleiner Menge vor; man braucht deshalb keinen grofsen Probetropfen zu nehmen, hat sich im Gegenteil vor Übermafs von Substanz zu hüten.

Fluor geht in die Zusammensetzung des Kryolitglases (Opalglas) ein, neuerdings hat es auch für die Darstellung optischer Gläser Anwendung gefunden. Um dasselbe aufzusuchen, mufs man eine Probe mit dem zweifachen Volumen Natriumkarbonat schmelzen und mit der gepulverten Schmelze nach 62 a oder b verfahren.

117. Untersuchung farbiger Gläser.

a. Durch Digestion mit Wasser und mit rauchender Salzsäure können in derselben Weise wie bei ungefärbten Gläsern Alkalimetalle, Calcium, Blei, Zink, Bor und Phosphor in einer für qualitative Untersuchung ausreichenden Menge in Lösung gebracht werden. Zinn kann übersehen werden; es geht in Lösung, wenn der Rückstand, aus welchem die soeben genannten Substanzen mit verdünnter Salzsäure ausgezogen wurden, mit rauchender Salzsäure erwärmt und vor dem Austrocknen mit Wasser ausgezogen wird.

In Betreff der färbenden Metalle, die in geringer Menge zugegen sind, (Co 1—3 %, Cu 2 %, Au 0,1 %) ist zu erwägen, ob ein bleireiches Glas vorliegt. In diesem Fall kann man darauf rechnen, dafs eine nachdrückliche Behandlung mit Salzsäure auch von den in geringer Menge anwesenden Schwermetallen eine genügende Menge in Lösung bringen werde, andernfalls hat man sich nach wirksameren Aufschliefsungsmitteln umzusehen und sieht sich vor die Wahl gestellt, zwischen Digestion mit Fluorwasserstoff und Schmelzen mit Natriumkarbonat.

b. Schlägt man den ersten Weg ein, so gelangt man zu einem Gemisch von Sulfaten, das nach dem systematischen Gange (78—85) zu untersuchen ist, mit Abkürzungen, auf die unter 112 bereits hingewiesen wurde. Man braucht für die Leichtmetalle keinen Salzsäureauszug herzustellen, hat dabei aber zu beachten, dafs Oxyde von Zinn und Antimon sich zu den schwerlöslichen Sulfaten von Blei und Calcium gesellen und hier übersehen werden können, und ferner, dafs Bor als Fluorverbindung verflüchtigt wird, so dafs man für dasselbe und auch für Fluor und für Gold ein anderes Aufschliefsungsverfahren anwenden mufs.

c. Sieht man von dem Aufschliefsen mit Fluorwasserstoff ab, so hat man das mit Salzsäure behandelte Glaspulver mit dem zweifachen Volumen Natriumkarbonat zu schmelzen, die Schmelze in verdünnter Salzsäure zu lösen, abzudampfen, die trockene Salzmasse mit

konzentrierter Salzsäure zu befeuchten und nach gelindem Erwärmen mit Wasser auszuziehen. Einen kleinen Teil der Schmelze untersucht man gesondert auf Fluor nach 62. Da vorausgesetzt werden darf, daſs Bor, Phosphor und die Leichtmetalle bereits gefunden sind, so gestaltet sich die weitere Untersuchung recht einfach. Nachdem der gröſste Teil der freien Salzsäure durch Erhitzen ausgetrieben ist, wird ein Übermaſs von Ammoniak und gelbem Schwefelammonium zugesetzt. Zinn und Antimon können aus dem Filtrat durch Essigsäure abgeschieden werden. Beigemengter Schwefel wird durch Erhitzen beseitigt, die zurückbleibenden Sulfide in Salpetersalzsäure gelöst und Zinn und Antimon mit Caesiumchlorid gesucht (35, a; 49, a). Aus dem Niederschlage von Sulfiden und Oxyden bringt verdünnte Salzsäure in Lösung: Al, Cr, U, Fe, Mn, Zn. Nach dem Abdampfen können Zink und Uran durch eine Lösung von Ammoniumkarbonat ausgezogen und nötigenfalls mit Ammoniak von einander getrennt werden. (Nachweis 13, a, 59, b). Mangan wird durch oxydierendes Schmelzen mit Natriumkarbonat erkannt (10, c), Chrom wird in derselben Weise behandelt und als Bleichromat nachgewiesen (44, b), Eisen mit Kaliumferrocyanid, Aluminium nach 42, a.

d. Die zurückgebliebenen Sulfide werden durch Erwärmen mit Salpetersäure zersetzt. Die Lösung kann enthalten: Blei, Kobalt, Nickel, Kupfer und Wismut. Das meist stark vorherrschende Blei kann groſsenteils durch Konzentrieren und Zufügen von konzentrierter Salpetersäure als Nitrat abgeschieden werden (22, Schluſs), Wismut wird mit dem Rest von Blei durch Ammoniak als Hydroxyd niedergeschlagen und als Doppelsulfat nachgewiesen (48, c). Die drei in Ammoniak gelösten Metalle (Co, Ni, Cu) sind am leichtesten in der Weise zu trennen, daſs man zunächst mit Hilfe von Wasserstoffperoxyd Kobalt niederschlägt (11, d), sodann aus der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung durch blankes Eisen metallisches Kupfer fällt und schlieſslich in der kupferfreien Lösung Nickel nach 12, a aufsucht.

e. Edelmetalle auf nassem Wege in farbigem Glas zu suchen ist nicht anzuraten. Schneller und sicherer kommt man zum Ziel durch Schmelzen einer besonderen Probe mit Natriumkarbonat, Borax und metallischem Blei. Man nehme gleiche Volumina Glaspulver, Natriumkarbonat und Borax und verfahre übrigens nach 88. Das Schmelzen geht schnell von statten und auch das Abtreiben ist leichter und

kürzer als bei der Untersuchung von Golderzen, da keine nennenswerten Verunreinigungen vorliegen und der Goldgehalt in der Regel erheblich gröfser ist.

Im Vorstehenden ist die Untersuchung von Schmelzfarben, soweit thunlich, mit berücksichtigt. Es würde hier zu weit führen, näher auf diesen Gegenstand einzugehen, so sehr seine Bedeutung für Technik und Altertumswissenschaft dazu einladet. Es ist zu hoffen, dafs derselbe in nicht allzu langer Zeit in einer Monographie abgehandelt werde. Hier nur noch ein paar Beispiele, die zeigen sollen, wie die mikrochemische Analyse bleihaltiger Gläser durch Voruntersuchung abgekürzt werden kann.

I. Optisches Glas, schwach gelblich. Brechungsindex dem von Methylenjodid (1,74) nahe kommend, hiernach möglicherweise thalliumhaltig. Leicht schmelzbar, in Reduktionsflamme grau, metallisch (Blei). Mit Wasser feingerieben, die milchige Masse auf einem Objektträger abgedampft, mit heifsem Wasser ausgezogen. Die klare Lösung wird nach Konzentrieren auf halbes Volumen geteilt. In der einen Hälfte mit Salzsäure sogleich Reaktion auf Thallium, mit Natriumjodid keine Reaktion auf Blei, mit Platinichlorid keine Reaktion auf Kalium; in der anderen Hälfte, nach Abdampfen, mit Uranylacetat ziemlich starke Reaktion auf Natrium. Der Rückstand wurde mit konzentrierter Salzsäure erhitzt, nach dem Abdampfen mit heifsem Wasser ausgezogen, der Auszug auf ein Drittel konzentriert. Reichliche Krystallisation von TlCl und $PbCl_2$, keine Reaktion auf Borsäure. Abgedampft mit ein wenig Schwefelsäure. Im Wasserauszuge ziemlich viel Calciumsulfat, kein Zink. Rückstand von NaOH gelöst — kein Baryum.

II. Weifse Emaille, Brechungsindex ein wenig unter dem von Chinolin (1,62), sehr leicht schmelzbar, durch Reduktion grau. Wahrscheinlich ein borsäurehaltiges Bleiglas von mittlerem Bleigehalte, getrübt durch Zinn.

Im Wasserauszug viel Natrium, kein Kalium. Im Salzsäureauszug viel Blei, mäfsig starke Reaktion auf Borsäure, schwache Reaktion auf Zinn. Nach Abdampfen mit Schwefelsäure viel Gips, in der Mutterlauge starke Reaktion auf Zink (13, c), braun und schwärzlich — Zink mit Spuren von Kupfer.[1]) Der Rückstand von

1) Die verwickelte Vorschrift von Hemmes (Glasanlyse, S. 30, 25—27) ist einem geübten Mikrochemiker ebenso unverständlich, wie die vielen

der Behandlung mit Salzsäure wurde abermals mit konzentrierter Salzsäure befeuchtet, gelinde erwärmt und vor dem Eintrocknen mit Wasser ausgezogen. Im Auszug starke Reaktion auf Zinn, schwache Reaktion auf Blei.

VI. Untersuchung von Legierungen.

A. Allgemeine Bemerkungen.

118. Zurichtung der Proben.

In den meisten Fällen kann die Bearbeitung aus dem Groben mit der Feile gemacht werden; allein die härtesten Bronzen und harte Eisenlegierungen müssen von vorn herein geschliffen werden. Für das Schleifen aus dem Groben leistet ein runder Sandstein gute Dienste; er giebt indessen stets konkave Flächen, welche auf einer Eisenplatte mit Hilfe von Schmirgel und Wasser geebnet werden müssen. Zum Feinschleifen benutzt man geschlämmten Schmirgel auf Spiegelglas, das Polieren geschieht mit Zinnoxyd auf feinfaserigem Holz. Man befeuchte zu Anfang mit sehr wenig Wasser und setze das Polieren fort bis das Holz trocken wird. Durch dies Verfahren wird die von Wedding[1]) vorgeschriebene Reinigung mit Chloroform, Alkohol und Äther überflüssig. In vielen Fällen giebt ein Stück der feinsten Sorte von Schmirgelpapier, auf ein gut gehobeltes Stück Holz geleimt, genügende Politur. Bei dem Feinschleifen und Polieren thut man gut, das Arbeitsstück längs einer Führungsleiste zu bewegen, damit die Schleif- und Polierschrammen parallel ausfallen. Schrammen, die einander in allerlei Richtungen kreuzen, können feine Einzelheiten des Gefüges verdecken und ihre Kreuzungsstellen können für Gasporen angesehen werden. Kleine Poren (Gaseinschlüsse) sieht man am besten auf einer spiegelglatten Fläche. Streifen und Knoten von Schlacke kommen am leichtesten auf einer fein geschliffenen Fläche zur Wahrnehmung, welche leicht geätzt wurde.

Scheidungen und Reindarstellungen, selbst der wesentlichen Bestandteile, zu denen ihn seine übertriebene Vorstellung von den Schwierigkeiten der mikrochemischen Glasanalyse veranlafst hat. Ein Gemenge der Chloride von Zn, Cu, Co unterwirft man der Sublimation und erhält im Beschlag Zn mit so viel Cu, dafs man nach 23, c beide ohne Schwierigkeit findet.

1) Stahl und Eisen, 1889, S. 264.

119. Untersuchung der Härte.

Ungleichförmige Zusammensetzung von Legierungen giebt sich oft auf fein geschliffenen Flächen durch Farbenunterschiede (Legierungen von Kupfer und Silber, von Kupfer und Zinn), auf polierten Flächen durch ungleichmäfsigen Glanz zu erkennen (harte Bronzen und harte Legierungen des Eisens). Um auf diesem Wege Härteunterschiede nachzuweisen, darf man das Schleifen und Polieren nicht zu weit treiben (s. 90, Untersuchung auf harte Mineralien). Wo es angeht, wählt man das letzte Schleifmittel so, dafs seine Härte unter der des härtesten, über der des weichsten Gemengteils liegt, beispielsweise für harte Eisenlegierungen scharf geglühtes Nickeloxydul, für Bronze Calciumkarbonat.

Zu genauerer Härteprüfung dienen Nadeln, welche in Hölzchen von der Stärke eines Bleistifts eingetrieben sind. Man arbeitet damit in derselben Weise wie mit einem Stichel, indem man sie, unter schwacher Vergröfserung, gegen das zu untersuchende Metall vorschiebt. Das Ergebnis weicht oft weit von der Vorstellung ab, welche man sich von der Härte eines Metalles nach seinem Verhalten unter der Feile gemacht hat. Die Abweichung ist dem Umstand zuzuschreiben, dafs der Widerstand gegen Abfeilen ebensosehr durch Zähigkeit, Elasticität und feines Gefüge als durch Härte bedingt ist. Nachstehend soll die Härte einiger Metalle und Legierungen, die sich zur Anfertigung von Probiernadeln eignen, nach der Härteskala von Mohs (Diamant = 10) angegeben werden, welche bei Mineralogen allgemein in Gebrauch ist.

Blei	1	Eisen (Drahtstift)	3,8—3,9
Zinn	1,7	Nähnadeln	5—5,5
Zink	2,5	Dieselben, bis Gelb III. Ordn. angelassen	4
Kupfer	3	Werkzeugstahl, bis Gelb I. Ordn. angelassen	6
Kanonenbronze	3,3		
Bronze, 12% Zinn	3,5		
Bronze, 18% Zinn	3,7		

120. Färbung von Metallschliffen durch Anlassen.

Polierte Schliffe der Legierungen von Eisen und Kupfer können durch Erhitzen gefärbt werden. Die grauliche Farbe von poliertem Eisen geht in Gelb, bräunliches Rot, Violett und Blau über. Hier-

nach folgt ein matt schimmerndes Seegrün, und von da ab kehren die zuerst genannten Farben in derselben Reihenfolge wieder, jedoch weit matter als das erste Mal. Auf Kupfer ändert sich die Farbe von licht Rot zu dunklem Gelb, sodann zu Orange und Rot von wunderbarer Stärke und Schönheit, während das Violett und Blau verhältnismäfsig schwach ist und schnell in Seegrün übergeht.

Ein kleiner Gehalt an gebundenem Kohlenstoff (bis 1%) begünstigt das Entstehen von Anlauffarben auf poliertem Eisen; dasselbe gilt für Mangan, welches starken Einfluſs auf die Färbung hat. Mehr als zwei Prozent gebundener Kohlenstoff hindert das Entstehen von Anlauffarben, ebenso Aluminium, Silicium und Chrom. In Stahl kann auch Mangan dem Anlaufen entgegen wirken, weil es lokale Anhäufung von gebundenem Kohlenstoff begünstigt. Die Anlauffarben des Kupfers werden durch alle damit legierten Substanzen geschwächt, vielleicht Mangan ausgenommen, welches ähnlichen Einfluſs zu haben scheint, wie in Legierungen mit Eisen. Legierungen von Kupfer mit Zink färben sich leichter und mit satteren Farbentönen als Kupfer-Zinnlegierungen; die schwächsten Anlauffarben findet man an den Legierungen mit Aluminium.

Die Zeichnung, welche man durch Erhitzen erhält, kommt nahe mit der Zeichnung geätzter Schliffe derselben Legierung überein. In der That kann man mit gutem Erfolg Erhitzen auf eine schwache Ätzung folgen lassen. Das Anlaufen wird durch Mattätzen in hohem Grade befördert, daher die Möglichkeit, durch Anlauffarben auf leicht geätzten Flächen überraschende Wirkungen hervorzubringen, und andererseits die Notwendigkeit, Schliffe, welche mit Hilfe von Anlauffarben untersucht werden sollen, mit aller Sorgfalt zu glätten und zu reinigen. Schon die Verbrennungsprodukte einer Bunsenflamme können polierten Stahl verunreinigen. Jedes Tröpfchen, welches sich auf dem kalten Metall abgesetzt hat, hinterläfst eine Spur, welche durch die Anlauffarben in höchst unliebsamem Mafse verstärkt wird. Dasselbe gilt von Rauhigkeiten und Schrammen. Man unterziehe deshalb nur solche Präparate dem Anlassen, die kurz zuvor mikroskopisch auf Bearbeitungsfehler untersucht sind und nehme das Erhitzen in einem Luftbad oder in einer heifsen Schale von Eisen oder Kupfer vor. Man entferne den Brenner, wenn ein Schliff eingelegt werden soll. Nach einigen Sekunden kann man mit Erhitzen fortfahren, da die Verbrennungsgase auf heifsem Metall keine schädliche

Einwirkung zeigen. Im ganzen kann man das Färben von Legierungen durch Anlassen als ein bequemes und elegantes Untersuchungsverfahren betrachten, das aber auch einigermafsen heikel ist und nur in den Händen eines umsichtigen und geübten Beobachters für zuverlässig gelten kann.

121. Ätzung von Metallschliffen.

Ätzung von Schliffen kommt oft in Anwendung, um das Gefüge von Metallen und Legierungen bloßzulegen. Sie kann aufserdem zu fraktionierter mikrochemischer Analyse benutzt werden.

Das einfachste Ätzverfahren ist wohl teilweise Oxydation in Rotglühhitze. Ätzungen dieser Art findet man häufig auf gehärtetem Stahl. Sie sind von dem Verfasser beschrieben worden[1]) zu einer Zeit, wo ihr Ursprung noch nicht völlig aufgeklärt war. Sie werden auf gehärtetem Stahl durch oberflächliches Schleifen und Polieren sichtbar gemacht. Auf Bronze und Messing kommen Ätzungen derselben Art (Brennfiguren) zum Vorschein, wenn glühendes Metall in Wasser abgelöscht wird. Wo der Glühspan vollständig abgefallen ist, sieht man Ätzfiguren, oft von ausgezeichneter Schärfe und Schönheit. Ablöschen in verdünnter Schwefelsäure bringt sie mit Sicherheit zum Vorschein, jedoch mit etwas veränderten Farbentönen, die auf Mitwirkung der Säure und der in Entstehung begriffenen Metalllösung schliefsen lassen.

Salpetersäure ist ein schnell wirkendes Ätzmittel, und giebt meistens besonders reine und glänzende Flächen, jedoch fallen die Ätzungen leicht rauh und unscharf aus, wenn die Wirkung des Ätzmittels nicht im rechten Augenblick unterbrochen wird. Am besten ist es, den Schliff in eine Schüssel mit Wasser gleiten zu lassen, sobald lebhaftes Aufbrausen eingetreten ist, und eine zweite Ätzung vorzunehmen, wenn die Wirkung der ersten bei Besichtigung unter dem Mikroskop ungenügend erscheint.

Salzsäure giebt auf Eisen und Stahl vortreffliche Ätzungen. Für graues und weifses Roheisen, für Ferromangan, Ferroaluminium und Ferrochrom nimmt man rauchende Säure. Wünscht man Gasentwicklung zu vermeiden und gebundenen Kohlenstoff sichtbar zu

---

1) Sur la structure de l'acier. Rec. d. trav. chim. dans les Pays-Bas, t. X, 1891, p. 261.

machen, so kann eine Lösung von Jod in Kaliumjodid als schwaches, Brom in Salzsäure als ein kräftiges Ätzmittel für Eisen und Stahl dienen. Man verdünnt mit Wasser bis zu blafsgelber Färbung. Eisen und Stahl müssen nach Behandlung mit Salzsäure sorgfältig gereinigt werden, am sichersten durch wiederholtes Aufkochen mit destilliertem Wasser, wo nicht, so werden die Schliffe nach einiger Zeit durch Rostflecke verunziert. Auf Schliffen von Kupferlegierungen lassen Salzsäure und Gemische von Salzsäure mit Salpetersäure oder mit Kaliumchlorat einen unansehnlichen Überzug von Cuprochlorid zurück. Derartige Überzüge können durch Überfahren mit rauchender Salzsäure oder durch Eintauchen in Ammoniak beseitigt werden, doch wird man auf diesem Wege niemals den überraschenden Glanz einer wohlgelungenen Ätzung mit Salpetersäure erreichen. Beide Säuren werden häufig bei fraktionierten Analysen benutzt.

Ammoniak leistet gute Dienste bei dem Ätzen von Kupferlegierungen. Es giebt keinen lebhaften Glanz und auch keine starke Hochätzung, die für fraktionierte Untersuchung dienen könnte, aber die Ätzungen mit Ammoniak fallen ungewöhnlich glatt und scharf aus, und die Wirkung des Ätzmittels ist leicht zu überwachen. Es entstehen keine Gasblasen und das sehr gleichmäfsige Fortschreiten der Ätzung kann nach der Färbung des Lösungsmittels beurteilt werden, die allmählich von Blafsblau in ein gesättigtes Dunkelblau übergeht. Für Legierungen, welche viel Zinn oder Zink enthalten, kann Kali- oder Natronlauge als Ätzmittel gebraucht werden. Für Zinn kommen auch die Polysulfide der Alkalimetalle als stark wirkende Lösungsmittel in Betracht. Tief geätzte Schliffe können in horizontaler Lage unter das Mikroskop gebracht werden. Polierten und schwach geätzten Schliffen mufs man eine Neigung von 10 bis 30° geben, so dafs sie einigen Spiegelglanz zeigen. Man setzt hierfür ein kleines Pult auf den Objekttisch, welches man leicht aus einem Streifen von dünnem Zinkblech biegen kann. Um unbequemes Gleiten der Schliffe zu verhüten, überfährt man das Zink von Zeit zu Zeit mit einem Stück Wachs.

122. Schliffe für fraktionierte Analyse.

Die Schliffe müssen vor allen Dingen sorgfältig geebnet werden. Das Feinschleifen wird länger fortgesetzt als für gewöhnliche Präparate und es werden dafür Glasplatten verwendet, die man von Zeit zu Zeit

gegeneinander abschleift. Sorgfältige Politur ist hier von untergeordneter Bedeutung. Das Ätzen wird in gewöhnlicher Weise ausgeführt, jedoch wird das gebrauchte Ätzmittel nicht weggespült, sondern mit einem Kapillarrohr aufgenommen und für spätere Untersuchung beiseite gelegt. Zeigen sich die hervorragenden Teile der Ätzfigur bei Besichtigung unter einem schwachen Objektiv glatt und glänzend, so ätze man ein zweites Mal, und so weiter, bis die Ätzung eine Tiefe von einem halben Millimeter erreicht, oder bis die hervorragenden Teile des mikroskopischen Bildes anfangen matt und rauh zu werden. Das letztere wird im allgemeinen bei Messing und bei ähnlichen Legierungen eintreten, während echte Bronzen und viele Legierungen des Eisens tiefe Ätzung gestatten. Die gröfste Tiefe, 1,5 mm, ist auf Schliffen von Ferromangan und Ferrochrom erreicht worden, auf Chromstahl und Ferrowolfram Tiefen von 0,7—0,9 mm, auf rohem Cementstahl von 0,5 mm. Bleiben dabei die hervorragenden Teile glänzend und scharfkantig, so kann man versuchen, aus Plättchen von 1—2 mm Dicke durch Einlegen in das Lösungsmittel den leicht löslichen Gemengteil vollständig auszuziehen. Von Zeit zu Zeit bringt man die Plättchen unter das Mikroskop, um das Fortschreiten des Auflösungsvorganges zu verfolgen, und thut dies in kurzen Zwischenräumen, wenn sich zahlreiche Teilchen abtrennen und die Ränder ausgefranst und durchlöchert werden, weil man kurz vor dem Zerfallen der Plättchen die lehrreichsten Ansichten erhält. Der zerfallene Rückstand wird unter dem Mikroskop auf Gleichartigkeit untersucht, und diese, wenn nötig, durch Schlämmen mit Wasser und mit schwereren Flüssigkeiten herbeigeführt, um zuverlässiges Material für quantitative Untersuchung zu gewinnen. Dies Verfahren hat sich an Ferrochrom, Chromstahl, Ferrowolfram und auch noch an rohem Cementstahl bewährt. Auf Schliffen von harten Bronzen werden, wenn die Ätzung 0,5 mm Tiefe erreicht hat, die hervorragenden Teile angegriffen und abgerundet. Es besteht alsdann wenig Aussicht, durch weiter getriebenes Ätzen ein Zerfallen der Plättchen zuwege zu bringen, und man mufs sich nach einem anderen Verfahren umsehen, Proben von den hervorragenden Teilen der Ätzfiguren zu nehmen. In den meisten Fällen kann man diesen Zweck erreichen durch Abschleifen auf Achat oder Feuerstein. Man benutzt dazu den Boden eines Achatmörsers, welchen man eben geschliffen, aber nicht geglättet hat. Man reibt darauf mit dem geätzten Schliff, bis sich

ein metallischer Überzug zeigt und löst diesen in Salpetersäure oder Salpetersalzsäure. Einige Eisenlegierungen machen Schwierigkeiten durch ihre ungewöhnliche Härte. Man kann sich für dieselben einen Schleifstein aus gepulvertem Korund oder geschlämmtem Karborundum („5 Minuten") mit einem Gemisch von gleichen Teilen Harz und Schellack als Bindemittel herstellen. Nach Ausziehen mit konzentrierter Salzsäure, Auskochen mit Lauge und Auswaschen mit Wasser trocknet man das Schleifpulver und rührt es, noch warm, mit dem Harzgemisch zu einem steifen Brei, den man zwischen eingefetteten Brettchen zu einer Scheibe von 10 mm Dicke preßt. Die Schleiffläche wird auf einer Eisenplatte mit geschlämmtem Karborundum und Wasser gereinigt und geebnet. Den letzten Schliff giebt man auf einer Platte von Spiegelglas.

B. Einzelheiten der mikrochemischen Untersuchung.

1. Eisen.

123. Kohlenstoff im Eisen.

a. Gebundener Kohlenstoff kann durch Anlassen und durch Ätzen mit Salpetersäure nachgewiesen werden. Stahlähnliches Eisen läuft schneller und mit lebhafteren Farben an als weiches Eisen (120). Ein Tropfen Salpetersäure (sp. Gewicht 1,2) bringt auf Stabeisen und Stahl einen schwärzlichen Fleck von kohliger Substanz hervor, fleckig oder streifig auf Puddeleisen, fast gleichförmig auf Bessemer- oder Siemens-Martineisen. Ein hoher Gehalt an gebundenem Kohlenstoff schützt das Eisen gegen die auflösende Wirkung von Säuren. Weißeisen wird durch Salpetersäure geätzt und verliert an Glanz, wird aber nicht geschwärzt. Da die Härtbarkeit wesentlich von dem Gehalt an gebundenem Kohlenstoff abhängt, so können Härteprüfungen (119) ein Hilfsmittel abgeben, um auf gehärteten Schliffen die Verteilung von gebundenem Kohlenstoff zu ermitteln.

b. Graphit ist nach einer starken Ätzung mit Salzsäure leicht zu finden. In grauem Roheisen tritt er in Gestalt gekrümmter Schuppen auf, die man gewöhnlich mit einer scharfen Kante aus schmalen Furchen hervorragen sieht. In kleinen Gußstücken ist eine andere Verteilung vorherrschend: kleine Flecke von Graphit, aus winzigen Schüppchen zusammengesetzt. Unter dem Mikroskop zeigt

Graphit lichtgraue Farbe und halbmetallischen Glanz. Von Ferrosilicium ist er leicht durch Anstechen mit einer Nadel zu unterscheiden.

c. Auf pulverförmige Proben (zerriebene harte Carbide, feine Feilspäne von Stahl und Stabeisen) kann Verbrennung mit Salpeter (40, a) angewendet werden. Man achte darauf, die Hitze nicht höher zu treiben, wenn Funken auftreten, und höre mit Erhitzen auf, wenn das Funkensprühen nachläfst. Durch diese Vorsichtsmafsregeln sucht man die Bildung von Kaliumoxyd möglichst zu beschränken. Kaliumnitrit entsteht unter allen Umständen in grofser Menge. Aus diesem Grunde ist man für den Nachweis der Kohlensäure auf Strontium- oder Calciumsalze angewiesen. Oft läfst die Fällung bei gewöhnlicher Temperatur auf sich warten. Es ist dann ratsam, gelinde zu erwärmen. Alsdann erscheint das Strontiumkarbonat in Gestalt kleiner Linsen und Stäbchen (20 μ), das Calciumkarbonat nach wie vor in Rhomboëdern (6—12 μ). Durch vergleichende Versuche mit Proben von bekanntem Kohlenstoffgehalt kann man mit diesem Verfahren zu einer Schätzung des Kohlenstoffgehalts gelangen, deren Fehlergrenze unterhalb 1% C. mit einiger Übung auf 0,1% gebracht werden kann. Zwischen 3 und 6% C. mufs man sich mit Schätzung auf 0,5% zufrieden geben.

124. Silicium im Eisen.

a. Silicium kann von Eisen durch Sublimation mit Ammoniumfluorid getrennt werden. Die Lösung in Salpetersäure wird im Platinlöffel mit Schwefelsäure erwärmt, bis der Rückstand nahezu trocken ist; hierauf wird Ammoniumfluorid und ein kleiner Tropfen Wasser zugefügt. Ein zweiter Platinlöffel dient während der Sublimation als Deckel; er wird mit einem Wassertropfen gekühlt. Das Sublimat wird mit Natriumchlorid (39, a) auf einem gefirnifsten Objektträger geprüft.

b. Will man, um die Sublimation zu umgehen, die sehr empfindliche Reaktion mit Ammoniummolybdat und Rubidiumchlorid (39, b) anwenden, so bedarf es grofser Vorsicht, um Irrtümer zu vermeiden. Man löse in Salpetersäure und versetze die Lösung mit Ammoniummolybdat und ein wenig Ammoniumkarbonat. Hierauf erwärme man ein wenig, um zu ermitteln, ob Phosphorsäure zugegen ist (52, b). Ist dies der Fall, so hat man einige Minuten zu warten, bevor man die geklärte Lösung in die nächste Ecke des Objektträgers abzieht,

um sie hier mit einigen Tropfen Wasser und einem Tropfen Salpetersäure zum Sieden zu erhitzen. Ist viel Silicium zugegen, so werden sich jetzt gelbe Körner von Ammonium-Silicomolybdat ausscheiden; geschieht dies nicht, so wird Rubidiumchlorid zugesetzt. Ein Übermafs von Rubidiumchlorid bewirkt das Auskrystallisieren orangefarbener Prismen eines Doppelchlorids von Eisen und Rubidium, welches sich auf Zusatz von Wasser leicht löst.

125. Phosphor im Eisen.

Die Prüfung auf Phosphor wird am besten in saurer Lösung[1]) mit Ammoniummolybdat ausgeführt (52, b, 124, b), bei gewöhnlicher Temperatur oder mit Nachhilfe durch gelindes Erwärmen. Es kann durch die Anwesenheit von Wolfram oder Molybdän eine Verwickelung entstehen, da in diesem Fall in sauren Lösungen Niederschläge von Phosphowolframiaten oder Phosphomolybdaten entstehen, wenn Kalium- oder Ammoniumsalze in dieselben gelangen.

126. Schwefel im Eisen.

Es ist nicht leicht, allen Schwefel zu Schwefelsäure zu oxydieren. Sogar mit Salpetersalzsäure kann Entweichen von Schwefelwasserstoff statthaben. Das sicherste Oxydations- und Lösungsmittel ist wohl eine gesättigte Lösung von Brom in Salzsäure. Die Lösung wird zweimal mit Salpetersäure abgedampft, der Rückstand mit einem Tropfen Wasser und ein wenig Calciumacetat verrührt, getrocknet und bis zur Zersetzung des basischen Ferrinitrats erhitzt. Die Kruste von Eisenoxyd wird mit heifsem Wasser ausgezogen und die klare Lösung in der nächsten Ecke des Objektträgers bis zur Ausscheidung von Gipskrystallen (54, a) konzentriert. Handelt es sich um sehr kleine Mengen von Schwefel, so wird die saure Lösung abgedampft, ein Tropfen Wasser und ein Übermafs von Ammoniak zugesetzt, und nach kurzem Erhitzen in die nächste Ecke abgezogen. Die ammoniakalische Lösung wird mit einer Spur Natriumkarbonat abgedampft, der Rückstand bis zur Verflüchtigung der Ammoniumsalze erhitzt und hiernach mit verdünnter Essigsäure und Calciumacetat (54, a)

---

1) Spuren von Phosphor können sich als Phosphorwasserstoff der Untersuchung entziehen. Sie werden gefunden, wenn die Oxydation durch Schmelzen mit Salpeter oder mit Natriumsuperoxyd bewerkstelligt wird.

geprüft. Scheidet sich Ferrihydroxyd aus, so dampfe man ab, ziehe mit heifsem Wasser aus und konzentriere die klare Lösung. Spuren von Schwefel sucht man mit Bleiacetat (54, c), statt mit Calciumacetat.

127. Mangan im Eisen.

a. Mangan ist leicht auf trockenem Wege zu finden. Die Probe wird in Salpetersäure gelöst, die Lösung abgedampft und der Rückstand mit Natriumkarbonat am Platindraht geschmolzen. Mit 0,5 % Mangan erhält man unzweifelhafte grüne Färbung der Schmelze. Die Empfindlichkeit kann leicht um ein Beträchtliches gesteigert werden, indem man durch Anwendung der Methode von Hampe (10, c) einen grofsen Teil des Eisens entfernt. Die Lösung in Salpetersäure wird mit Kaliumchlorat gekocht, bis sich ein dunkelbrauner Niederschlag von Mangansuperoxyd gebildet hat, den man mit verdünnter Salpetersäure auswäscht und in der angegebenen Weise mit Natriumkarbonat prüft.

b. Will man den nassen Weg weiter verfolgen, so wird der Niederschlag getrocknet und in Salzsäure gelöst. Hat die warme Lösung eine gelbe Farbe, so mufs sie mit Salpetersäure abgedampft, und die Fällung durch Kochen mit Kaliumchlorat wiederholt werden. Der Niederschlag wird abermals durch Erwärmen mit Salzsäure gelöst. Zeigt die heifse Lösung nur noch einen Strich ins Gelb, so kann man zur Prüfung auf Mangan übergehen, anderenfalls muss man zum dritten Mal mit Salpetersäure und Kaliumchlorat kochen. Die Prüfung geschieht mit Oxalsäure, in einer neutralen Lösung (10, a). Kommen keine Krystalle zum Vorschein, so steigert man die Empfindlichkeit der Reaktion durch ein Übermafs von Ammoniak. Man erhält damit farblose Speerspitzen und ausgefranste Stäbchen, welche oftmals nach Art von Radspeichen gruppiert sind.

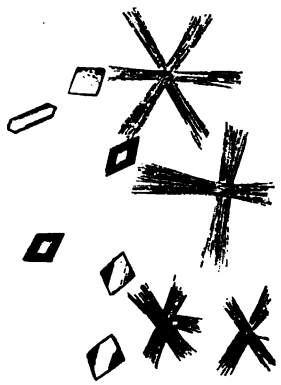

Fig. 89. Manganoxalat, mit Übermafs von Ammoniak. Vgr. 180.

128. Chrom im Eisen.

Hochgradiges Ferrochrom ist mit Salpetersäure schwer in Lösung zu bringen; es wird am besten auf trockenem Wege aufgeschlossen.

Für die Untersuchung von Chromstahl und von armem Ferrochrom (bis zu 20% Cr.) bietet der nasse Weg Vorteile.

a. Das Metall wird gestampft, das Pulver soweit thunlich mit Salpetersäure oxydiert, getrocknet und am Platindraht mit Salpeter und Natriumkarbonat geschmolzen, wobei Übermafs von Reagentien zu vermeiden ist. Die gesinterte Masse wird mit Wasser ausgezogen, die klare Lösung konzentriert, mit Essigsäure angesäuert und mit Silbernitrat geprüft (44, a). Ist die Probe sehr klein, wie bei fraktionierter Analyse von Schliffen, so wird mit der Essigsäure ein wenig Schwefelsäure zugesetzt. Alsdann entstehen grofse rhombische Krystalle von Silbersulfat, welche durch Chromat licht orange bis feuerrot gefärbt sind, je nach dem Verhältnis der isomorphen Verbindungen Ag_2SO_4 und Ag_2CrO_4.

b. Als Auflösungsmittel dient Salpetersäure. Die Lösung wird mit einem kleinen Zusatz von Kaliumchlorat zum Sieden erhitzt, und dieses, unter jeweiligem Zusatz von Kaliumchlorat und verdünnter Salpetersäure, fortgesetzt bis die Farbe der Lösung in ein reines Orange übergegangen ist. Hiernach setze man ein wenig Bleiacetat zu, verdünne mit Wasser und erwärme, um Bleinitrat und Bleichlorid zu lösen. Das Bleichromat setzt sich als feines gelbes Pulver ab, welches recht gut am Glase haftet. Man wäscht es zweimal mit heifsem Wasser und kann es alsdann als basisches Chromat krystallisieren lassen, indem man ein Körnchen Kaliumhydroxyd auf den feuchten gelben Überzug bringt. Ein Teil des Chromats wird aufgelöst; die Krystallbildung erfolgt da, wo die gesättigte Lösung auf Körner von unverändertem Chromat stöfst. Hat man zuviel Alkali zugesetzt, so kann die Krystallisation des basischen Chromats durch ein Körnchen Ammoniumkarbonat hervorgerufen werden. Die Krystalle sind kurze ausgefranste Stäbchen, zu Bündeln und Garben (40—80 μ) gruppiert. Ihre Farbe wechselt von hellem Orangerot bis Ziegelrot.

Fig. 90. Basisches Bleichromat. Vgr. 90.

129. Wolfram im Eisen.

Wolfram wird durch Salpetersäure zu Wolframsäure oxydiert, jedoch ist die Wirkung des Lösungsmittels recht langsam. Wenngleich viel weniger widerstandsfähig als Ferrochrom, kann Ferrowolfram doch in Königswasser Ätzungen von 0,5 mm Tiefe liefern.

Hochgradiges Ferrowolfram ist durch Schmelzen mit Salpeter und Natriumkarbonat aufzuschliefsen. Die Wolframsäure kann aus der Lösung als Ammoniumphosphowolframiat gefällt werden. Man fügt zu der stark mit Salpetersäure angesäuerten Lösung ein Tröpfchen Ammoniak und sehr wenig Natriumphosphat. Durch gelindes Erwärmen wird die Ausscheidung des Phosphowolframiats (58, b) befördert. Es wird zweimal mit einem Tropfen Wasser gewaschen und kann alsdann in Thallowolframiat (58, c) umgewandelt werden, durch Zusatz eines Körnchens Kaliumhydroxyd und ein paar Sekunden später eines Körnchens Thallonitrat. Ein halbes Prozent Wolfram ist auf diesem Wege leicht aufzufinden.

130. Aluminium im Eisen.

Drei Prozent Aluminium können ohne besondere Vorbereitung gefunden werden. Man löst in rauchender Salzsäure oder in Salpetersalzsäure, dampft mit einem Tropfen Schwefelsäure ab, bringt nahe an den Rückstand einen kleinen Tropfen Wasser und ein Körnchen Caesiumchlorid und läfst diese Lösung in den Rückstand einfliefsen. Es bilden sich sechsseitige gelbe Tafeln der Verbindung Cs_2FeCl_6 und farblose Oktaëder von Caesiumalaun (42, a). Mit einiger Sorgfalt und Geduld läfst sich dies einfache Verfahren noch auf Legierungen mit 1,5% Aluminium anwenden. Man setze einen kleinen Tropfen Wasser zu, sobald man kleine Alaunkrystalle sieht. Das Wasser löst die Eisenverbindung, ohne die Alaunkrystalle merklich zu schädigen, und diese entwickeln sich nun zu prächtigen Exemplaren.

b. Für kleine Mengen von Aluminium, bis zu 0,5% herunter, mufs man etwas umständlicher zu Werke gehen. Man dampft die salzsaure Lösung mit ein wenig Schwefelsäure und Kaliumsulfat ab, wäscht mit Alkohol aus, befeuchtet den Rückstand durch Anhauchen, läfst denselben trocken werden und wiederholt das Auswaschen mit Alkohol. Durch dies Verfahren wird ein grofser Teil des Eisens als Chlorid beseitigt. Der Rückstand besteht aus Kaliumalaun, ein wenig Ferrichlorid und Ferrisulfut. Man löst denselben in wenig Wasser, konzentriert, setzt eine Spur Schwefelsäure zu und führt durch Zusatz von Caesiumchlorid die Krystallisation von Caesiumalaun herbei.

131. Nickel und Kupfer im Eisen.

a. Nickel wird als Tripelnitrit, $K_2NiPb(NO_2)_6$, nachgewiesen (12, a). Die Lösung in Salpetersäure wird abgedampft, der Rück-

stand in verdünnter Essigsäure gelöst. Weiter wird Natriumacetat, Kaliumnitrit und ein Körnchen Bleiacetat zugefügt. Die Reaktion ist sehr empfindlich.

b. Kupfer wird ebenfalls als Tripelnitrit (23, a) nachgewiesen, nach demselben Verfahren, wie Nickel. Die Empfindlichkeit kann durch schliefslichen Zusatz von Caesiumchlorid, noch mehr durch Zusatz von Thallonitrat gesteigert werden.

2. Kupfer und Kupferlegierungen.

132. Cuprooxyd im Kupfer.

Cuprooxyd (Kupferoxydul) ist die häufigste Verunreinigung des Kupfers. Sie ist am leichtesten zu entdecken durch Ätzen polierter Schliffe mit Ammoniak, da Cuprooxyd schneller gelöst wird als metallisches Kupfer. Ist Cuprooxyd in erheblicher Menge zugegen, so zeigt die geätzte Fläche ein unregelmäfsiges Muster von kubischen unvollkommen entwickelten Krystallen und dazwischen tiefe schmale Furchen, die den Eindruck von Rissen oder Sprüngen machen. Sie entsprechen Anhäufungen von Cuprooxyd auf den Fugen der Kupferkrystalle.

133. Schwefel, Phosphor, Arsen im Kupfer.

Für Schwefel und Phosphor kommt dasselbe Verfahren in Anwendung, wie bei der Untersuchung von Eisen (125, 126).

Verunreinigung mit Arsen kann durch Bildung von Arsenimolybdat entdeckt werden. Man löst in Salpetersäure, erwärmt mit einem Körnchen Kaliumchlorat, fügt Ammoniummolybdat zu und wartet einige Minuten auf mögliche Abscheidung von Phosphomolybdat. Entsteht kein körniger Niederschlag, so wird mäfsige Erwärmung angewendet, um die Ausscheidung von Arsenimolybdat zu veranlassen. Nach flüchtigem Auswaschen kann der Niederschlag in Ammoniak aufgelöst und durch Fällung charakteristischer Krystalle von Ammonium-Zinkarseniat (51, a) die Anwesenheit der Arsensäure vollends festgestellt werden.

134. Antimon, Wismut, Blei im Kupfer.

Kleine Beimengungen von Antimon und Wismut sind nicht leicht aufzufinden. Ein geeignetes Verfahren soll bei Besprechung der Lagermetalle (150) angegeben werden.

Blei ist leicht nachzuweisen. Der Abdampfungsrückstand einer Lösung in Salpetersäure wird in verdünnter Essigsäure gelöst, ein wenig Natriumacetat und schliefslich ein Übermafs von Kaliumnitrit zugefügt. Zeigen sich nach einer Minute keine dunkelfarbigen kubischen Krystalle (23, a), so kann die Empfindlichkeit auf das dreifache gesteigert werden durch Zusatz von Thallonitrat. Auf Schliffen von Kupfer, welches mehr als 1,5% Blei enthält, erscheint nach dem Ätzen ein graues Netzwerk, der Art, dafs die graulichen Fäden hervorragen. Ähnliche Wirkung haben 2% Zink, 1% Zinn, 0,5% Silber.

135. Kupferzinnlegierungen (Bronzen).

Beimischung von 2 bis 6% Zinn hat die Entstehung härterer gelblicher Netzfäden in einem rötlichen Metall zur Folge. Bronzen, welche 8—15% Zinn enthalten, zeigen auf geätzten Flächen kreuzförmige und dendritische Gruppen von würfligen Krystallen, orangefarbig oder dunkelgelb, in einer gleichförmig lichtgelben Grundmasse. Die Grundmasse von Bronzen mit 15—20% Zinn ist nahezu weifs, die Krystalle sind lichtgelb, sehr klein, in Reihen geordnet, die einander unter rechten Winkeln kreuzen. Die Härte der weifsen Legierung kann über vier hinausgehen (Kupfer = 3), zugleich leistet sie Lösungsmitteln mehr Widerstand als das gelbe Metall. Als Ätzmittel für Bronze ist Ammoniak zu empfehlen. Es löst zu Anfang fast nur Kupfer, später geht auch Zinn als Stannooxyd in Lösung, wahrscheinlich infolge einer untergeordneten Wirkung der ammoniakalischen Lösung von Cuprioxyd.

Fig. 91. Geschützbronze, mit 10% Zinn. Vgr. 50.

136. Mikrochemische Untersuchung von Bronze.

a. Die Anwesenheit von Zinn kann durch Auflösen einer Probe in Salpetersäure und Aufkochen mit einem Übermafs des Lösungs-

mittels dargethan werden. Das Zinn wird als Metazinnsäure ausgefällt, die nach flüchtigem Auswaschen in heifser Salzsäure gelöst und mit Caesiumchlorid geprüft werden kann (35, a). Ist viel Kupfer zugegen, so treten neben farblosen Oktaëdern des Chlorostannats bräunliche Prismen eines Doppelchlorids von Kupfer und Caesium auf, welche von Wasser leicht gelöst werden.

b. Die kleine Menge von Phosphor (gewöhnlich weniger als 1%), welche in Phosphorbronze zugegen ist, verbindet sich mit dem Zinn, wenn solche Bronze in Salpetersäure gelöst wird. Es entsteht ein weifser Niederschlag von Metazinnsäure und Stanniphosphat, letzteres in Salpetersäure fast unlöslich. Es kann durch Kochen mit Wasser und Natriumkarbonat zerlegt werden. Aus der alkalischen Lösung wird durch Ammoniumchlorid und Magnesiumacetat Ammonium-Magnesiumphosphat gefällt (52, a), der Rückstand wird wie unter a auf Zinn geprüft.

c. Viele Bronzen enthalten kleine Mengen von Blei, welches mit dem Kupfer in Lösung geht und mit diesem als Tripelnitrit (134) nachgewiesen wird. Bronze mit gröfserem Zusatz von Blei (bis 20%) ist hin und wieder als Lagermetall in Anwendung gekommen. Schliffe zeigen das normale Gefüge von Bronze mit Tüpfeln von zinnhaltigem Blei gesprenkelt, die durch Jodlösung lebhaft gelb gefärbt werden. Die Lösung in Salpetersäure läfst auf Zusatz konzentrierter Säure zahlreiche Oktaëder von Bleinitrat fallen. Zink ist oft in so grofser Menge zugegen, dafs die fraglichen Legierungen füglich zum Messing gestellt werden könnten. In betreff der Untersuchung vgl. 137, 139.

137. Kupfer-Zinklegierungen (Messing).

Die Kupfer-Zinklegierungen sind im allgemeinen homogener als die Bronzen. Flecken von weifser Legierung, den sogenannten Zinnflecken der Bronze entsprechend, kommen hier nicht vor. Durch Ätzen wird auf Schliffen von Rotmessing mit 3 bis 12% Zink ein gelbes Netzwerk auf rötlichem Grund blofsgelegt; auf Schliffen von Gelbmessing (20—50% Zink) ein gelbes Gewebe, dessen Grund ein dunkleres Gelb zeigt. Mit Ammoniak erhält man gute Ätzfiguren; es hat nur den einen Übelstand, dafs die Schliffe einen dunklen Saum von gefälltem Kupfer bekommen, der für Messing sehr charakteristisch ist, den Präparaten jedoch ein unschönes Ansehen giebt. Da dieser

dunkle Saum schwer zu entfernen ist, so thut man am besten, sein Entstehen zu verhindern, indem man die Schliffe in Ammoniakflüssigkeit eintaucht, statt sie damit zu übergiefsen. Erhitzen und Ablöschen in verdünnter Schwefelsäure giebt ebenfalls gute Ätzfiguren; auf Bronze roten Grund mit weifslichem Netzwerk, auf Messing orangefarbigen Grund mit gelbem Netzwerk. Mit konzentrierter Salpetersäure erhält man auf Bronze deutliche Hochätzung; auf Messing ist der Höhenunterschied in den Teilen der Ätzfiguren unbedeutend, die Farbe ein glänzendes Goldgelb.

An Härte steht Messing hinter Bronze zurück. Von 8 bis zu 50% Zink zeigen sich nur unbedeutende Schwankungen der Härte zwischen 3,1 und 3,2, auch ist kein Unterschied in der Härte der Krystalle und der Grundmasse zu finden.

138. Mikrochemische Untersuchung von Messing.

Um die Anwesenheit von Zink nachzuweisen, löse man in Salpetersäure, dampfe ab, womöglich auf dem Messing und wiederhole das Abdampfen nach Zusatz von Wasser. Durch dies Verfahren wird viel Kupfer als Metall niedergeschlagen, und eine entsprechende Menge Zink in Lösung gebracht. Der Abdampfungsrückstand wird in Wasser gelöst, die Lösung auf Platin abgedampft und die rückständigen Nitrate durch weiteres Erhitzen zersetzt. Der schwarze Rückstand wird mit einem Tropfen Wasser und ein wenig Natriumhydroxyd bis zum Eintrocknen erwärmt und mit kaltem Wasser ausgezogen. Zinkoxyd geht in Lösung, Cuprioxyd bleibt ungelöst. War Blei zugegen, so befindet sich dies mit dem Zink in der Lösung. Mufs die Lösung konzentriert werden, so hat man darauf zu achten, dafs sie hierbei nicht zum Sieden kommt, da verdünnte alkalische Lösungen von Zinkoxyd bei Siedhitze Zersetzung erleiden. Nach dem Erkalten füge man ein wenig Ammoniumkarbonat zu und warte die Verflüchtigung des Ammoniaks bei gewöhnlicher Temperatur ab. Ist wenig Zink zugegen, so lasse man den Probetropfen eintrocknen, alsdann legt ein Tropfen Wasser die farblosen scharfen Tetraëder von Natrium-Zinkkarbonat (14, a) blofs.

Blei wird in der salpetersauren Lösung als Tripelnitrit (22, e) nachgewiesen. Bisweilen ist es in so grofser Menge zugegen, dafs es störenden Einflufs auf den soeben beschriebenen Nachweis des Zinks hat. In diesem Fall dampft man mit Zusatz von Ammonium-

karbonat ab, wäscht das Zinkoxyd aus, löst in einem Tröpfchen Essigsäure und findet das Zink mittelst Ammonium-Merkurisulfocyanat (13, c; 23, c). Ein weniger scharfes aber kürzeres Verfahren besteht darin, die Lösung in Salpetersalzsäure abzudampfen und den Rückstand der Sublimation zu unterwerfen. Im Sublimat hat man Chloride von Zn, Pb und (untergeordnet) Cu, nachzuweisen nach 23, c und 22, a.

Eisen ist einer der Bestandteile von Deltametall, zum Betrage von 0,5 bis 5 Prozent. Es ist leicht als Ferrocyanid nachzuweisen (43, a), nachdem das Kupfer auf blankem Zink gefällt ist.

139. Statuenbronze.

Im allgemeinen kann man Statuenbronze als ein Rotmessing bezeichnen, welches in veränderlichem Verhältnisse mit Zinn und Blei legiert ist. Kann man sich durch Feilen oder Abschaben Späne der Legierung verschaffen, so bietet die Untersuchung keine Schwierigkeit. Das Zinn wird durch Erhitzen mit Salpetersäure als Metazinnsäure abgeschieden (136), in der Lösung werden Zink und Blei nach demselben Verfahren aufgesucht, wie in einer Lösung von Messing. In Fällen, wo Feilen oder Schaben nicht statthaft ist, reibe man einen Teil des Gegenstandes mit einem feuchten Läppchen, welches leicht mit feinem Schmirgel bestäubt ist. Soweit es kein Metall aufgenommen hat, wird das Leinen weggeschnitten, das Übrige wird in gelinder Wärme mit Salzsäure und ein wenig Salpetersäure ausgezogen, und die Lösung zweimal mit Salpetersäure abgedampft. Hierdurch werden organische Substanzen zerstört und das Zinn als Metazinnsäure abgeschieden. Der Abdampfungsrückstand wird mit verdünnter Salpetersäure ausgezogen und die Lösung, wie oben, auf Zink und Blei geprüft.

140. Kupfer-Aluminiumlegierungen, Aluminiumbronze, Aluminiummessing.

Aluminiumbronze (Kupfer-Aluminium) kann in einfachster Weise von Aluminiummessing (Kupfer-Zink-Aluminium) mittelst Ammoniak unterschieden werden. Auf glatt gefeilten und mit feinem Schmirgelpapier abgeriebenen Flächen von Aluminiumbronze erhält man durch Aufgießen von Ammoniak gleichförmige Ätzung; auf Aluminiummessing erscheint sehr bald ein dunkler Saum (vgl. 137). Weiteren

Anhalt zur Unterscheidung bietet das Gefüge. Aluminiummessing zeigt das feine Gitterwerk von gewöhnlichem Messing, mit stärkeren Höhen und Tiefen. Geringhaltige Aluminiumbronze (2%—6% Al) giebt ein Netzwerk wie geringhaltige Zinnbronze; von 8% Aluminium an macht sich ein gefilztes Gefüge geltend und tritt sehr deutlich in Legierungen mit 10 bis 12% Aluminium hervor. Um dies Gefüge sichtbar zu machen, mufs man mit Ammoniak oder Salpetersäure ätzen; Erhitzen giebt auf Aluminiumbronze keine Ätzung und auch keine brauchbaren Anlauffarben. In mehreren metallurgischen Werken wird Aluminiumbronze mit 10% Aluminium als eine gleichförmige Verbindung (Cu_4Al) hingestellt, und weiter wird angegeben, dafs sie Kupfer-Zinnbronze an Härte übertrifft. Diese Angaben sind unrichtig; die zweite schreibt sich wahrscheinlich von Wahrnehmungen an Legierungen mit ansehnlichem Siliciumgehalt her. Aluminiumbronze und Aluminiummessing haben nahezu gleiche Härte mit gewöhnlichem Messing, sind dem letzteren aber weit überlegen an Festigkeit und an Glätte unter der Feile. Aluminiumbronze mit 10% Aluminium wird von geringhaltiger Geschützbronze (8% Zinn) tief geritzt.

141. Kupfer mit kleinem Zusatz von Aluminium.

Legierungen, welche mindestens 3% Aluminium enthalten, können ohne besondere Vorbereitung auf Aluminium geprüft werden. Man wende hierbei das unter 130, a beschriebene Verfahren an. Für feinere Untersuchungen kann man Kupfer und Zink mit Oxalsäure ausfällen. Man dampft die Lösung in Salpetersäure ab, fügt Wasser und Oxalsäure zu, dampft abermals ab, zieht mit Wasser aus und wiederholt diese Behandlung, bis Wasser keinen Rückstand läfst. Die letzte Lösung wird mit Schwefelsäure abgedampft und der Rückstand bis zum Dampfen erhitzt. Die Prüfung auf Aluminium (42, a) erfordert keine besonderen Vorsichtsmafsregeln.

142. Kupfer und Silicium — Siliciumbronze, Cowles' Bronzen.

Der Einfluſs von Silicium auf die Farbe und das Gefüge der Legierungen mit Kupfer ist viermal so grofs als der von Zinn und zweimal so grofs in Bezug auf Härtung. Das Gefüge einer Legierung von Kupfer mit 1% Silicium gleicht dem Gefüge gewöhnlicher Bronze mit 4% Zinn. Geht der Gehalt an Silicium über 5% hinaus, so wird der härtende Einfluſs sehr auffallend; die Legierungen nähern

sich dem Weifs und enthalten eigentümliche graue Nadeln und Plättchen, die in Cuprosilicium mit 10% Silicium als ein wesentlicher Gemengteil gelten müssen. Von Farbe und Glanz gleichen sie Graphit, an Härte übertreffen sie Feldspat, und werden von keinem der gebräuchlichen Lösungsmittel angegriffen. Von einem Gemisch von Salpetersäure und Fluorwasserstoffsäure werden sie schnell unter Entweichen brauner Dämpfe aufgelöst; die Lösung enthält Silicium und eine Spur von Kupfer.

143. Wirkung von Silicium auf Kupferlegierungen.

Gewöhnliche Bronze wird durch Zusatz von Cuprosilicium weifser, während ihre Härte und Hämmerbarkeit wenig beeinflufst werden. Eine Legierung von Kupfer mit 6% Zinn und 2% Silicium hat die Farbe und das feinkrystallinische Gefüge der Glockenbronze mit 20% Zinn, dabei kann sie kalt gehämmert werden und hat die Härte von Geschützbronze mit 8% Zinn.

144. Mikrochemische Untersuchung von Siliciumbronzen.

Für die Untersuchung Silicium führender Bronzen kann das folgende Verfahren angewendet werden. Durch Erhitzen mit Salpetersäure wird Zinn in unlösliche Metazinnsäure übergeführt; Silicium geht mit Kupfer in Lösung. Es wird auf einem gefirnifsten Objektträger durch Zusatz von Ammoniumfluorid und Natriumchlorid als Natriumfluosilikat niedergeschlagen (39, a). Hat man mit Legierungen zu thun, die viel Zinn und wenig Silicium enthalten, so kann mitgeführtes Zinndioxyd bei der Endreaktion störend werden, weil einige Ähnlichkeit zwischen dem Fluostannat und dem Fluosilikat von Natrium besteht. In diesem Fall nehme man die Mutterlauge mit einem Röllchen Filtrierpapier auf, wasche die Fluorsalze mit einem Tropfen Wasser, bringe sie in einem Wassertropfen auf einen gewöhnlichen Objektträger und erhitze sie mit Bariumacetat. Hierbei entsteht das charakteristische Bariumfluosilikat (63, b), welches nicht mit dem analogen Fluostannat verwechselt werden kann.

145. Legierungen des Kupfers mit Silicium und Aluminium.

Siliciumhaltige Aluminiumbronzen (Cowles' Bronzen) sind härter als die entsprechenden Legierungen von Kupfer und Aluminium. Eine Legierung von Kupfer mit 10% Aluminium und 2% Silicium

ist härter als Eisen; mit 10% Aluminium und 3% Silicium erhält man eine graulichgelbe, etwas spröde Legierung, die an Härte (5,0) gewöhnlichem gehärtetem Stahl gleichkommt, stellenweise hat sie gleiche Härte mit gehärtetem Werkzeugstahl. An diesen Stellen bemerkt man graue Nadeln, wahrscheinlich von krystallisiertem Silicium. Das beste Lösungsmittel für diese merkwürdigen Legierungen ist Salpetersalzsäure. In der Lösung kann Aluminium mittelst Schwefelsäure und Caesiumchlorid nachgewiesen werden, alsdann muſs man aber zur Sublimation mit Ammoniumfluorid greifen um das Silicium zu isolieren. Besser ist es, den gröſsten Teil des Aluminiums als Ammoniumfluoaluminat (42, b) zu fällen, und sodann in demselben Tropfen des Silicium als Natriumfluosilikat (39, a) nachzuweisen. Man kann hierbei in folgender Weise zu Werke gehen. Zunächst wird die Lösung in Salpetersalzsäure bis zu breiiger Beschaffenheit konzentriert, und diese Masse in einen Tropfen Wasser auf einem gefirniſsten Objektträger gebracht, worin ein Übermaſs von Ammoniumfluorid und etwas Ammoniumacetat gelöst ist. Nachdem die Oktaëder von Ammoniumfluoaluminat ihre volle Gröſse erreicht haben (40 μ), wird die Mutterlauge abgezogen und derselben ein wenig Ammoniumfluorid und Ammoniumacetat zugesetzt, um zu ermitteln, ob noch Fluoaluminat abgeschieden wird. Bilden sich nur vereinzelte kleine Krystalle, so wird Natriumchlorid zugefügt. Es fällt sofort eine körnige Masse von Kryolith nieder und in gröſserer Entfernung bilden sich sechsseitige Täfelchen und Sterne von Natriumfluosilikat. Wenn die Menge des ausgefallenen Natriumfluoaluminats zu groſs ist, so ziehe man alsbald die Mutterlauge ab und lasse dieselbe eintrocknen; auf Zusatz eines Wassertropfens werden dann die charakteristischen Krystalle des Natriumfluosilikats zum Vorschein kommen.

146. Kupfer und Mangan — Manganbronze, Manganmessing.

Die Wirkung von Mangan auf Kupfer gleicht der von Nickel. Mit 10% Mangan erhält man eine blaſsrote Legierung, mit 20% Mangan wird die Farbe graulich; mit 30% Mangan ist sie nahezu weiſs. Eine gelbe Legierung war nicht herzustellen. Alle Legierungen bis zu 30% Mangan erwiesen sich hämmerbar. Die Härte wechselt von 3,0 bis 3,2. Geringhaltiges Manganmessing unterscheidet sich kaum in Härte und Gefüge von gewöhnlichem Messing; mit gleichen Teilen (je 15%) Mangan und Zink hat es die Farbe, das Gefüge

und die Härte von Argentan. Manganbronze hat feineres Gefüge und die gröfsere Härte der Kupfer-Zinnlegierungen. Eine Legierung mit 10% Mangan und 5% Zinn ist beinahe weifs, ihre Härte gleich der von Geschützbronze mit 8% Zinn. Die Anwesenheit von Mangan kommt meistens schon bei dem Ätzen mit Ammoniak zu Tage; die Stellen, an denen sich Mangan angehäuft hat, nehmen durch Oxydation braune Färbung an. Aus Legierungen dieser Art kann das Zinn durch Erhitzen mit Salpetersäure abgeschieden werden; aus der Lösung wird Mangan als Superoxyd durch Kochen mit Salpetersäure und Kaliumchlorat gefällt (120). Der Niederschlag wird mit verdünnter Salpetersäure ausgezogen und in der Lösung das Zink in derselben Weise gesucht, wie in einer Lösung von Messing (131).

147. Kupfer und Nickel — Nickelin, Manganin, Argentan.

Alle diese Legierungen sind lichtgrau, mit einem Stich ins Gelb, ihre Härte nur wenig höher als die von Messing (3,0—3,2). Das Gefüge von Nickelin und Argentan ist ein grobes Netzwerk; Manganin ist körnig, von sehr feinem Gefüge. Bei der Untersuchung dieser Legierungen fasse man zuerst die Fällung von Mangan als Superoxyd (120) ins Auge. Hierauf wird metallisches Kupfer mit Hilfe von blankem Eisen abgeschieden. Die Reduktion kann durch gelinde Wärme und durch einen kleinen Zusatz von Schwefelsäure beschleunigt werden. Um sicher zu gehen, ziehe man nach etwa zwei Minuten einen Teil der Flüssigkeit zur Seite, füge eine Spur Schwefelsäure zu und warte ab, ob ein Niederschlag erfolgt. Wird das Eisen im Lauf einer Minute nicht rot gefärbt, so bringe man die Lösung auf einen Objektträger, setze Essigsäure und Natriumacetat zu und prüfe mit Kaliumnitrit und Bleiacetat (12, a) auf Nickel. Erweist sich das Eisen hierbei störend, so kann es durch Erhitzen der Nitrate, oder, nach Oxydieren mit Salpetersäure, durch ein Übermafs von Ammoniak beseitigt werden. Schliefslich dampfe man mit einem Übermafs von Ammoniak ab, wasche aus und prüfe den Rückstand mit Natriumhydroxyd und Ammoniumkarbonat auf Zink (131).

3. Legierungen von Blei, Zinn und anderen Metallen.

148. Blei, Zinn und Antimon.

Legierungen von Blei und Zinn in sehr wechselndem Verhältnis sind allgemein in Gebrauch. Legierungen von Blei und Antimon

(Hartblei) sind das wesentliche Material für Buchdrucklettern. Pewter und Britanniametall sind aus Zinn und Antimon zusammengesetzt, mit wechselnden Mengen von Blei und auch wohl mit kleinen Zusätzen von Kupfer und Wismut. Legierungen von ähnlicher verwickelter Zusammensetzung werden auch zum Guſs kleiner Lettern benutzt.

a. Eine Beimischung von Zinn zu Blei kann in derselben Weise aufgesucht werden wie in Kupferlegierungen (120). Von gröſserer Wichtigkeit ist die Nachweisung von Blei in Zinn. Gewalztes und gepreſstes Metall muſs mit Salpetersäure behandelt werden. Blei und die meisten anderen Verunreinigungen (Kupfer, Eisen, Zink) gehen in Lösung. Der Überschuſs von Salpetersäure wird durch Abdampfen entfernt, hierauf wird Essigsäure, Natriumacetat, Kaliumnitrit und, wenn möglichst groſse Empfindlichkeit verlangt wird, ein Körnchen Thallonitrat zugesetzt. Zeigen sich dunkelbraune oder schwarze Würfel, so ist die Anwesenheit von Blei und Kupfer festgestellt. Andernfalls wird die eine Hälfte der Lösung mit Kupferacetat auf Blei, die andere mit Bleiacetat auf Kupfer untersucht. Auf diesem Wege können 0,05 % Blei ohne Schwierigkeit gefunden werden.[1])

b. Auf ebenen Flächen von gegossenem Zinn kann man 0,5 % Blei durch Ätzen mit einer Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure entdecken. Man kann dazu recht wohl Jodkalium in Chlorwasserstoffsäure lösen und von Zeit zu Zeit ein wenig Kaliumnitrit zusetzen, so daſs die Mischung eine blaſsgelbe Farbe hat. Nach einer oder zwei Minuten zeigt sich ein gelbes Netzwerk, einer Anhäufung von Blei in der Mutterlauge der Zinnkrystalle entsprechend. Offenbar erfüllt die gesetzliche Beschränkung des zulässigen Bleigehalts auf 1 % nicht ihren Zweck, vollkommene Sicherheit gegen Auflösung von Blei aus Zinn zu gewährleisten. Auf Gegenständen, welche mit dem Polierstahl überarbeitet sind, gelingt der Versuch erst, nachdem die geglättete Oberflächenschicht durch Abreiben oder Abschaben entfernt ist.

c. Hartblei wird mit Salpetersäure behandelt. Der gröſste Teil des Antimons bleibt als unlösliches Antimonoxyd zurück. Die weitere Prüfung kann nach 49, a ausgeführt werden. Von Legierungen aus Zinn und Antimon erhält man ein Gemisch von Metazinnsäure und Antimonoxyd, welches in Salzsäure gelöst werden kann. Zinn

1) Nachweis mit Hilfe des Lötrohrs s. § 86, c, Anm.

kann in dieser Lösung stets mit Caesiumchlorid (35, a) nachgewiesen werden, und irgend erhebliche Beimischungen von Antimon werden durch dasselbe Reagens angezeigt (49, a). Legierungen von Blei und Zinn mit kleinen Mengen von Antimon und Kupfer erfordern eine andere Behandlung. Die Lösung in Salpetersäure wird bis zum Eintrocknen abgedampft. Durch Erwärmen mit Wasser werden Nitrate von Blei und Kupfer ausgezogen, während Metazinnsäure, Antimonoxyd, Antimoniate und basische Nitrate von Kupfer und Wismut zurückbleiben. Die Lösung dieses Rückstandes in Salzsäure kann nach 35, a auf Zinn untersucht werden. Nachdem dies geschehen ist, erwärmt man gelinde auf blankem Zinn und erhält einen schwarzen oder rötlichen Überzug von metallischem Antimon, Kupfer und Wismut. Die weitere Scheidung soll unter 150, d besprochen werden.

d. Arsen kann in Blei durch Auflösen in Salpetersäure, Erwärmen mit Kaliumchlorat und Fällen der Arsensäure mit Ammoniummolybdat nachgewiesen werden (51, b). Den gelben Niederschlag kann man nach dem Auswaschen in Ammoniak lösen und die Lösung mit Zinkacetat prüfen. Die Reaktion mit Calciumacetat (51, a) wird durch den reichlichen Niederschlag von Calciummolybdat unsicher gemacht.

Legierungen von Zinn und Arsen sind weniger leicht zu untersuchen. Mit Salpetersäure und Kaliumchlorat erhält man einen weifsen Niederschlag, welcher aus Metazinnsäure und Stanniarseniat ($Sn_2As_2O_9 + 10H_2O$) besteht. Stanniarseniat ist in Salpetersäure fast unlöslich; durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure und Ammoniummolybdat wird es allmählich zersetzt. Nach Glühen mit Natriumkarbonat und Ausziehen mit Wasser bleibt ein grofser Teil des Zinndioxyds ungelöst. In der Lösung kann man die Arsensäure mit Salpetersäure und Ammoniummolybdat suchen, doch wird der Erfolg meistens zu wünschen übrig lassen. Besseren Erfolg hat man mit dem folgenden Verfahren. Der weifse Niederschlag wird getrocknet, mit Salpetersäure befeuchtet und nochmals getrocknet, um Spuren von Stannichlorid zu beseitigen. Durch Kochen mit einer Lösung von Natriumkarbonat wird Natriumarseniat mit wenig Natriumstannat ausgezogen. Das letztere wird durch Erwärmen mit Ammoniumchlorid unter Fällung von Zinndioxyd zersetzt. Die klare Lösung kann alsdann mit Ammoniak und Zinkacetat auf Arsensäure untersucht werden. Das Ammonium-Zinkarseniat zeigt dieselben

Formen wie die entsprechende Calciumverbindung, welche in diesem Fall nicht zur Verfügung steht, wegen der Anwesenheit einer grofsen Menge von löslichem Karbonat. Übrigens ist die Reaktion mit Zinkacetat eben so beweisend für die Anwesenheit von Arsensäure wie die Reaktion mit einem Calciumsalz. Ist sehr wenig Arsen zugegen, so kann ein grofser Teil des Zinns aus der Legierung entfernt werden durch Behandlung mit rauchender Salzsäure, welcher man von Zeit zu Zeit einen Tropfen Salpetersäure zusetzt. Durch schliefsliches Erhitzen kann jeder Verlust verhütet werden, indem hierbei alles Arsen, welches etwa in Lösung gelangt ist, reduziert wird.

149. Abklatschmetalle.

Die Legierungen von Rose und Newton sind aus Zinn, Blei und Wismut zusammengesetzt; Woods und Lipowitz's Legierungen enthalten aufserdem Cadmium.

Zunächst kann man versuchen durch Schmelzungsproben einen Anhalt zu gewinnen. Man erhitze auf einem Stück Eisenblech Schnitzel von Klempnerlot und von der fraglichen Legierung; die letztere wird vor dem Zinnlot schmelzen, wenn sie Wismut enthält. Sodann erhitze man die Legierung in Wasser, mit einem Tropfen Salzsäure, schmilzt sie nicht, ehe das Wasser zum Sieden kommt, so wird die Anwesenheit von Cadmium sehr unwahrscheinlich. Behufs vollständiger Untersuchung wird eine Probe in Salpetersäure gelöst, die Lösung bis zum Eintrocknen abgedampft, der Rückstand mit einem grofsen Tropfen Wasser erwärmt und die Lösung abgezogen. Sie enthält Blei, Cadmium und eine Spur Wismut. Der Rückstand wird mit Salpetersäure ausgezogen; in der erhaltenen Lösung ist, nach Entfernung der überschüssigen Säure, mit Kaliumbioxalat oder Kaliumsulfat das Wismut nachzuweisen (48, a, c). Was ungelöst blieb, wird mit Salzsäure in Lösung gebracht und mit Caesiumchlorid auf Zinn geprüft (35, a). In der zuerst abgezogenen Lösung, welche das Blei und Cadmium enthalten mufs, wird Blei durch Krystallisation als Bleinitrat oder durch Zusatz von sehr wenig Kaliumjodid gefunden (22, b), alsdann wird die Lösung mit Schwefelsäure abgedampft, das Cadmiumsulfat mit Wasser ausgezogen und durch Zusatz von Kaliumoxalat (14, b) nachgewiesen. Hat der Niederschlag von Cadmiumoxalat ein verdächtiges feinkrystallinisches Ansehen, so weist dies auf Zink; man erhitzt ihn alsdann mit Schwefel-

säure, löst in wenig Wasser und einem Übermafs von Ammoniak und bewirkt die Scheidung von Zink und Cadmium mittelst Natriumbikarbonat (13, a). Übrigens kann in dem Niederschlag von Oxalat die Anwesenheit von Cadmium mit Hilfe von Schwefelwasserstoff festgestellt werden, welcher die Krystalle von Cadmiumoxalat lebhaft gelb färbt.

150. Lagermetalle.

Zunächst einige Analysen, die eine Vorstellung von der verschiedenartigen Zusammensetzung der Legierungen geben können, welche für Achsenlager in Gebrauch sind.

	Sn	Sb	Cu	Pb	Zn
Lagermetalle der preufsischen Bahnen	91	6	3	—	—
	74	15	11	—	—
Lagermetall, bayerische Bahnen	90	8	2	—	—
Magnoliametall	5,9	16,3	—	77,8	—
Fentons Metall	—	14,5	5,5	—	80

a. Zink wird auf demselben Wege gefunden, wie bei der Untersuchung von Messing (138). Ist Blei zugegen, so wird dasselbe aus der alkalischen Lösung durch den Zusatz von Ammoniumkarbonat sogleich niedergeschlagen; die abgezogene ammoniakalische Lösung liefert dann bei dem Verdunsten die charakteristischen Tetraëder der Zinkverbindung. Aus Fentons Metall kann mit verdünnter Schwefelsäure Zink mit Spuren von Kupfer ausgezogen werden. Die Lösung wird ohne weiteres mit Natriumkarbonat auf Zink untersucht (13, a).

Blei und Kupfer werden in einem Tröpfchen der ursprünglichen salpetersauren Lösung mittelst Kaliumnitrit aufgesucht (141, a).

b. Wismut kann durch Sublimation des Chlorids von den übrigen Metallen getrennt werden. Die Lösung in Salpetersäure wird zweimal abgedampft, das zweite Mal mit verdünnter Salzsäure. Das Blei wird zum gröfsten Teil durch Erwärmen mit Wasser weggeschafft und der Rückstand nach der unter 71 gegebenen Anweisung behandelt. Ist die Erhitzung bei der Sublimation nicht über dunkle Rotglut hinausgegangen, so macht der Nachweis des Wismuts (48, a, c), in dem Sublimat keine Schwierigkeit.

c. Antimon kann ebenfalls sublimiert werden, doch läfst sich die Anwesenheit desselben auf diesem Wege nur dann genügend feststellen, wenn es ein Fünftel der Legierung ausmacht. Weit besser

bewährt sich die Fällung als Natriumantimoniat (49, d), mit welcher man bei der Untersuchung von Legierungen mit 3% Antimon noch guten Erfolg hat. Der Rückstand von Oxyden und basischen Nitraten, welcher nach dem Ausziehen des Abdampfungsrückstandes mit Wasser bleibt, wird mit Salpeter geschmolzen. Die geschmolzene Masse wird in der Wärme mit Wasser und ein wenig Kaliumhydroxyd ausgezogen und die Lösung mit Natriumchlorid und einem Tröpfchen Alkohol geprüft.

d. Sind Zinn und Blei die überwiegenden Bestandteile eines Lagermetalles, so behandele man dasselbe mit Salpetersäure und dampfe in einem kleinen Porzellantiegel ab. Der Rückstand wird nochmals, mit Salzsäure abgedampft und mit einem reichlichen Zusatz von Wasser erwärmt. Kupfer, Zinn und der gröfste Teil des Bleis gehen in Lösung. Der Rückstand wird in Salzsäure gelöst und aus dieser Lösung metallisches Antimon, Wismut und etwas Kupfer durch Erwärmen auf blankem Zinn ausgefällt. Der dunkle Überzug von pulverigem Metall wird durch schnelles Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure abgelöst, ausgewaschen und nach Oxydation mit Salpetersäure durch Schmelzen mit Salpeter für die Prüfung auf Antimon (49, d) vorbereitet. Wismut wird in dem Rückstand gesucht, welcher nach dem Ausziehen des Kaliumantimoniats bleibt.

4. Legierungen der Edelmetalle.

151. Allgemeine Eigenschaften.

Alle Legierungen der Edelmetalle haben eine bemerkenswerte Neigung zu krystallisieren, wobei sie sich in Legierungen von ungleicher Schmelzbarkeit spalten. Auf geätzten Schliffen bilden diese Spaltungsprodukte mehr oder weniger regelmäfsige farbige Muster. Drei Prozent Gold in Silber macht sich durch gelbe Fäden auf weifsem Grunde bemerklich. In Legierungen mit Kupfer erfolgt bei einem Goldgehalt von zwei Prozent Ausscheidung einer goldreichen Legierung. Dieselbe Grenze findet man in Legierungen von Platin mit Kupfer oder Zink. Für Silber geht die Ausscheidung viel weiter. In Zink wird durch 0,5% Silber eine reichliche Krystallisation der Verbindung AgZn hervorgebracht, die auf Schliffen leicht sichtbar gemacht werden kann durch Ätzen mit Alkalien oder mit verdünnter Schwefelsäure. In Kupfer bringt 0,1% Silber geknickte weifsliche

Fäden hervor; mit 0,5% erhält man in Körnern von 1,3 gr ein ununterbrochenes Netzwerk. Ein Prozent Silber kann ohne Schwierigkeit in Körnern von 0,3 gr sichtbar gemacht werden, welche mit der Lötrohrflamme auf Kohle geschmolzen sind. Da diese Probe sich durch Schnelligkeit und Sicherheit empfiehlt, mögen einige Angaben über die Ausführung derselben hier eine Stelle finden. Man schmelzt 0,2 bis 0,4 gr der zu untersuchenden kupferreichen Legierung in einem flachen Grübchen auf einem Stück Holzkohle. Borax ist unnötig, wenn eine gute Reduktionsflamme angewendet wird. Sobald das Metall zu einem glatten Sphäroid geschmolzen ist, muſs weniger Wind gegeben werden, um die Erstarrung allmählich und in einer reduzierenden Umgebung herbeizuführen. Auf diese Weise läſst sich das Spratzen in den meisten Fällen verhüten. Sollte es dennoch eintreten, so bleibt nichts übrig als Umschmelzen mit ein wenig Borax. Die Körner werden im Stahlmörser zu Scheiben von 5 mm Durchmesser ausgeplattet und diese auf einer Seite mit der Schlichtfeile geglättet und auf feinstem Schmirgelpapier oder auf einem feinen Wetzstein fertig gemacht. Reibt man den Stein mit sehr wenig Petroleum ein, so wird das Polieren kleiner Schliffe erheblich erleichtert. Zum Ätzen bedient man sich konzentrierter Salpetersäure. Man legt das polierte Scheibchen auf einen trockenen Objektträger, berührt es mit einem in die Säure getauchten Glasstab von gleichem Durchmesser und läſst es in eine Schale mit Wasser gleiten, sobald das Aufbrausen sich über die ganze Fläche verbreitet hat. Man hat dann nur noch mit einem weichen Lappen abzureiben um das Präparat zur Untersuchung fertig zu stellen. Bisweilen ist das Netzwerk durch sternförmige Gebilde unterbrochen, die von mehreren Krystallisationsmittelpunkten ausgegangen sind. Gelänge es, diese Unregelmäſsigkeiten zu vermeiden, so könnte man daran denken, solche Ätzungen für schnelle Abschätzung kleiner Mengen von Silber zu verwerten.

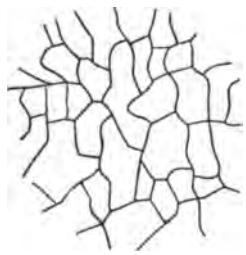

Fig. 92. Kupfer mit 1% Silber, mit Salpetersäure geätzt. Vgr. 40.

Mit Anlauffarben läſst sich auf kupferreichen Legierungen von Gold und Silber überraschende Wirkung erzielen. Wenn der Gehalt an Edelmetall über 20% hinausgeht, so werden die Anlauffarben schwach und unansehnlich.

152. Goldlegierungen.

a. Legierungen von Gold mit Silber sind leicht zu untersuchen, solange der Gehalt an Gold unter 30% bleibt. Das Silber kann mit Salpetersäure ausgezogen und nach 7, a, b nachgewiesen werden; das zurückgebliebene Gold wird in Salpetersalzsäure gelöst, und die Lösung mit Stannochlorid oder mit Thallonitrat geprüft (26, a, b). Legierungen aus nahezu gleichen Teilen Gold und Silber, die man unter Mustern von gediegenem Gold antreffen kann, können bei dem Auflösen Schwierigkeiten machen. Sie müssen vor dem Lötrohr mit dem dreifachen Gewicht Blei zusammengeschmolzen werden, oder im Porzellantiegel, unter Cyankalium, mit dem dreifachen Gewicht Cadmium. Salpetersäure zieht alsdann mit dem unedlen Metall alles Silber aus. Hatte man Cadmium genommen, so kann sogleich die Reaktion mit Kaliumbichromat (7, b) angewendet werden, dagegen muſs Blei aus der Lösung entfernt werden, wenn die Chromatreaktion Anwendung finden soll. Man kommt am schnellsten zum Ziel durch Abdampfen und Ausziehen mit kaltem Wasser, wobei ein groſser Teil des Bleinitrats ungelöst bleibt. Den Rest fällt man durch Abdampfen mit Schwefelsäure. Dem Abdampfungsrückstand entzieht man das Silbersulfat mit heiſsem Wasser und prüft mit Kaliumbichromat. Legierungen, in welchen das Gold überwiegt, werden von Salpetersalzsäure angegriffen; Gold geht in Lösung, Silberchlorid bleibt als festhaftender Überzug ungelöst, zuweilen durch Silberchloroaurat gelb gefärbt. Man löst dasselbe in Ammoniak und läſst es durch Verdunsten des Lösungsmittels krystallisieren (7, a).

b. Legierungen von Gold mit Kupfer werden mit Salpetersäure behandelt. Bei niedrigem Gehalt an Gold wird das letztere zu einem braunen Pulver zerteilt. Ausgeplattete Körner braucht man meistens nur kurze Zeit der Wirkung von konzentrierter Säure auszusetzen; man streift den dunklen Überzug mit dem Platindraht ab, wäscht das schwärzliche Pulver aus, löst es in Salpetersalzsäure und prüft mit Thallonitrat (26, b).

c. Bei ziemlich weit getriebener Konzentration des Goldes scheidet sich aus goldhaltigem Blei unter dem Erstarren eine goldreiche krystallisierende Legierung ab. Man kann hiervon bei dem Abtreiben Vorteil ziehen, indem man dasselbe unterbricht, wenn der Schmelzpunkt erheblich steigt, das Bleikorn im Stahlmörser ausplattet und

durch Erwärmen mit Salpetersäure von 1,3 sp. Gew. das Gold in Gestalt glänzender Dendriten bloslegt (88, b).

153. Silberlegierungen.

a. Legierungen von Silber mit Kupfer werden leicht von Salpetersäure aufgelöst. In den meisten Fällen kann die Lösung sogleich mit Kaliumbichromat auf Silber untersucht werden. Ist der Gehalt an Silber sehr niedrig, so kommt die Reaktion mit Natriumchlorid in Anwendung, oder das Silber wird auf metallischem Kupfer ausgefällt. Zu dem Ende wird die Lösung abgedampft, der Rückstand mit Wasser ausgezogen und in die Lösung ein Stückchen Kupfer gelegt. Nach Verlauf einer Stunde bringt man das Kupfer in Ammoniakflüssigkeit und streift das Silberpulver ab. Mit einiger Übung kann man auf kürzerem Wege zum Ziel gelangen, indem man die Nitrate bis zur Schwärzung erhitzt und mit warmem Wasser auszieht. Ist die Lösung noch stark gefärbt, so wird das Abdampfen und Erhitzen wiederholt. Fast immer wird mit dem Kupfernitrat ein wenig Silbernitrat zersetzt.

b. Legierungen von Silber mit Argentan werden in Salpetersäure gelöst, die Nitrate werden in neutrale Sulfate umgewandelt und diese mit metallischem Eisen behandelt. Das Eisen erhält einen Überzug von Silber und Kupfer; Zink und Nickel bleiben in Lösung (vgl. Argentan, 147).

c. Legierungen von Silber mit Aluminium werden ebenfalls mit Salpetersäure und danach mit Schwefelsäure behandelt. Ist der Gehalt an Silber ziemlich hoch, so setzt die Lösung der Sulfate bei dem Erkalten Krystalle von Silbersulfat ab (88, b). Das Aluminium wird alsdann in der Mutterlauge mit Caesiumchlorid nachgewiesen (42, a). Silberarme Legierungen werden von Salpetersäure kaum angegriffen; man löst in diesem Fall das Aluminium in Kalilauge und den schwammigen oder pulverigen Rückstand in Salpetersäure.

154. Platinlegierungen.

Platinlegierungen versucht man in Salpetersalzsäure zu lösen, und fällt aus der Lösung zunächst das Platin mittelst Ammoniumchlorid. Ernstlichen Schwierigkeiten begegnet man bei Legierungen von Platin mit 20 bis 30 % Blei oder Silber. Sie werden von Salpetersäure gar nicht, von Salpetersalzsäure oberflächlich angegriffen. Man mufs, wie

bei Gold-Silberlegierungen, mit Blei oder Cadmium zusammenschmelzen, um eine Legierung mit weniger als 50% Platin zu erhalten, welche durch Salpetersäure zersetzt wird. Gediegen Platin (Platinerz) soll in dem folgenden Abschnitt besprochen werden.

VII. Untersuchung einiger Verbindungen von seltenen Elementen.

155. Gediegen Platin (Platinerz).

Platinerz wird zunächst mit konzentrierter Salzsäure erwärmt, um Eisen wegzuschaffen. Nach dem Auswaschen läfst man Salpetersalzsäure bei gewöhnlicher Temperatur darauf einwirken.

a. Ist Gold zugegen, so färbt das Lösungsmittel sich nach kurzer Zeit hellgelb, anderenfalls nimmt es nach geraumer Zeit eine schwache bräunliche Färbung an. Man konzentriere die gelbe Lösung bis zum Eintrocknen, setze ein Tröpfchen Wasser und ein Körnchen Rubidiumchlorid zu, und wenn keine prismatischen Krystalle von Chloroaurat entstehen sollten, ein Körnchen Thallonitrat (88, c).

b. Für Osmiridium würde die grofse Härte (= 7) ein gutes Kennzeichen abgeben, wenn dasselbe nicht durch kleine Körner von Spinell und Zirkon unsicher gemacht würde, die in vielen Proben von Platinerz vorkommen. Ausgelesene Körner probiert man auf Glas oder Feldspat in derselben Weise wie Körner von harten Mineralien (102). Weniger mühsam ist die Abscheidung durch Schmelzen mit Borax und dem vierfachen Gewicht Kupfer. Die Schmelzung kann mit einer Gebläseflamme auf Kohle ausgeführt werden. Das geschmolzene Metall läfst man in eine konische Vertiefung auf der Kohle laufen und hält es darin etwa zwei Minuten lang flüssig. Das Platin legiert sich mit dem Kupfer, das schwere Osmiridium sinkt unverändert in die Spitze des Kegels. Nach dem Erkalten untersucht man zunächst durch Befeilen der Kegelfläche und der Spitze. Beginnt die Feile zu kratzen, so taucht man die Spitze des Kegels in konzentrierte Salpetersäure. Nach kurzer Zeit werden die weifsen glänzenden Körner von Osmiridium sich sehr schön auf einem matt schwarzen Grund von pulverigem Platin darstellen. Sie sind hart genug um auf Glas und sogar auf Porzellan und auf Spaltstücken von Feldspat tiefe Schrammen zu machen.

c. Behandelt man die Platin-Kupferlegierung oder eine Platin-Bleilegierung mit Salpetersäure, so wird mit dem unedlen Metall Palladium ausgezogen. Es kann, in derselben Weise wie Silber, auf Kupfer niedergeschlagen werden.

Der pulverige Rückstand wird mit Salpetersalzsäure behandelt, welche Platin, Iridium und Rhodium nebst etwas Kupfer oder Blei löst. Ist viel Iridium zugegen, so bleibt ein Teil desselben als krystallinisches Pulver zurück. Ammoniumchlorid fällt aus der Lösung rötliche Oktaëder, Mischkrystalle von Chloroplatinat und Chloroiridat. Rhodium bleibt mit dem unedlen Metall in Lösung.

156. Osmiumsäure. Aufschliefsen von Platinerz.

a. Die Behandlung von Platinerz mit Salpetersalzsäure erfordert viel Zeit, selbst wenn durch Erwärmen nachgeholfen wird. Die Lösung kann enthalten: Platin, Iridium, Palladium, Rhodium, Gold, Eisen und Kupfer. Ruthenium bleibt ungelöst, ebenso Osmiridium. Ein Anteil Osmium wird als Osmiumsäure verflüchtigt. Will man dieselbe nachweisen, so mufs die Behandlung mit Salpetersalzsäure in einer kleinen Retorte vorgenommen werden. Das Destillat wird durch eine zweite Destillation auf die Hälfte eingeengt und das Übergehende in starker Kalilösung aufgefangen. Die alkalische Flüssigkeit wird mit einigen Tropfen Alkohol konzentriert, in Erwartung der Abscheidung violetter Krystalle. Kommen dieselben nicht zum Vorschein, so werden nach Zusatz von konzentrierter Salpetersäure und einiger Körnchen Kaliumchlorat zwei oder drei Tropfen abdestilliert und mit Kaliumhydroxyd übersättigt. Durch abermalige Konzentration mit Alkohol kann ausgemacht werden, ob Osmiumsäure verflüchtigt wurde (33, b). Die Angabe, dafs eine Lösung von Kaliumosmit durch Erwärmen zersetzt wird, bedarf der Berichtigung für den Fall, dafs Kaliumhydroxyd in Übermafs zugegen ist. Man kann in diesem Fall ohne Schaden bei Siedhitze konzentrieren. Die violetten Oktaëder von Kaliumosmit verschwinden nach einigen Stunden; sie können durch Zusatz von Kaliumhydroxyd und Alkohol wieder zum Vorschein gebracht werden.

b. Schmelzen mit gleichen Teilen Kaliumhydroxyd und Kaliumchlorat ist ein vortreffliches Mittel, um aus Platinerz und aus Osmiridium Osmium auszuziehen. Wenn die Probe vorher im Achatmörser zu feinem Pulver gerieben ist (eine ziemlich zeitraubende Arbeit), so sind

50 mg Platinerz für den Versuch ausreichend. Man bringt 0,2 gr Kaliumhydroxyd und ebensoviel Kaliumchlorat in einem kleinen Porzellantiegel zum Schmelzen, setzt das gepulverte Erz zu und steigert die Hitze bis zu mäfsigem Schäumen der Masse, die sich bei Anwesenheit von Osmium und Ruthenium alsbald gelb oder braun färbt. Nach dem Aufhören des Schäumens läfst man erkalten, löst in einigen Tropfen Wasser und übersättigt mit konzentrierter Salpetersäure. Macht sich ein starker Geruch nach Osmiumsäure bemerklich, so bedecke man den Tiegel mit einem Uhrglas, auf welchem man einen Tropfen konzentrierter Kalilauge ausgebreitet hat und erwärme gelinde. Die Kalilösung färbt sich durch Aufnahme von Osmiumsäure gelb; durch Erwärmen mit ein wenig Alkohol wird das Osmiat zu Osmit reduziert. Iridium löst sich nicht in der Kalischmelze; es wird in schwarzes Oxyd verwandelt, welches von keiner Säure gelöst wird.

c. Bei dunkler Rotglühhitze können alle Arten von Platinerz durch Chlor in lösliche Verbindungen umgesetzt werden (Wöhler's Methode). Dies Verfahren führt schnell zum Ziel und kann sehr kleinen Proben angepafst werden. Grobkörniges Erz mufs vorher ge-

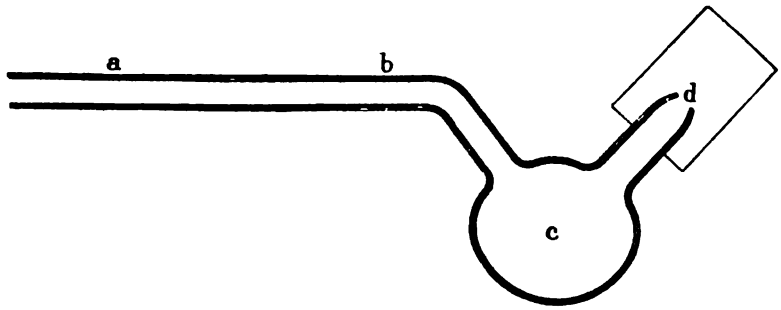

Fig. 93. Chlorierungsröhre. Wahre Grösse. Weite der Röhre 3—5 mm.

stampft und im Achatmörser zu Pulver zerrieben werden. Zwei bis zehn Centigramm des Pulvers werden mit dem vierfachen Gewicht von geglühtem Natriumchlorid gemischt. In die Kugel der Chlorierungsröhre bringt man 0,05 bis 0,2 gr Kaliumchlorat, breitet das Gemenge von Erz und Chlornatrium in dem horizontalen Teil der Röhre, zwischen a und b aus, so dafs dieselbe halb gefüllt ist, und erhitzt diesen Teil der Röhre zum beginnenden Glühen. Man läfst nun durch die Öffnung d aus einer kleinen Pipette einen Tropfen konzentrierter Salzsäure einfliefsen und verschliefst d mit einem auf

die Spitze geschobenen Kork. Man fährt mit Erhitzen fort, bis der Inhalt der Röhre eine kräftige rotbraune Farbe angenommen hat, die um so mehr in das Dunkelbraune geht, je mehr Iridium zugegen ist. Man wird dafür von zwei bis zu fünf Minuten brauchen. Wenn die grünliche Färbung zwischen b und c verblafst, so mufs ein Tropfen Salzsäure zugefügt werden. Das Osmium verrät sich durch den Geruch der Osmiumsäure und durch ein rotes Sublimat von Osmiumchlorid bei a. Die Röhre wird schliefslich bei b abgeschnitten und ihr Inhalt mit einigen Tropfen Wasser zum Absitzen in einen kleinen Porzellantiegel gespült. Bemerkt man einen starken Geruch nach Osmiumsäure, so erwärme man mit Salpetersäure und fange die Dämpfe von Osmiumsäure in Kalilauge auf (149, b). Bildet sich ein erheblicher Bodensatz, so wird derselbe getrocknet, mit Natriumchlorid verrieben und aufs neue der Chlorierung unterworfen.

157. Untersuchung der Lösung von Platinerz (Pt, Ir, Pd, Rh).

Die nachstehende Methode ist das Ergebnis einer grofsen Zahl von Versuchen. Sie kann nicht auf hochgradige Empfindlichkeit Anspruch machen, doch wird man finden, dafs es sich schnell damit arbeitet und dafs ihre Genauigkeit billigen Anforderungen genügt.

a. Die Lösung der Platinmetalle wird abgedampft. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, wenn eine Lösung in Salpetersalzsäure vorlag; er wird mit gleichen Teilen Wasser und Alkohol ausgezogen, wenn man Chlorierung angewendet hatte. Die Salzmasse kann beseitigt werden, wenn sie nahezu weifs geworden ist. Aus der Lösung wird der Alkohol durch gelindes Erwärmen zum gröfsten Teil entfernt und hiernach mit einem kleinen Übermafs von Ammoniumchlorid Platin und Iridium gefällt. Ein rötlicher Niederschlag weist auf Iridium. Nach dem Abdampfen wird das Gemenge von Chloroplatinat und Chloroiridat mit gleichen Teilen Wasser und Alkohol ausgewaschen.

Fig. 94. Palladodiammoniumchlororhodat. Vgr. 180.

b. Das Waschwasser wird nach Zusatz eines kleinen Tropfens Salpetersalzsäure konzentriert, bis sich Anfänge von Krystallbildung zeigen, und hierauf mit Ammoniak übersättigt. Sind Palladium und Rhodium in erheblicher Menge zugegen, so scheiden sich violette Stäbchen und Rauten (10—30 μ) von Palladodiammoniumchlororhodat aus. Die Krystallbildung wird durch gelindes Erwärmen befördert. Fällt sie spärlich aus, so setze man einen Tropfen Salzsäure zu, erwärme

gelinde und lasse bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten. Nach kurzer Zeit erscheinen grofse bräunliche Büschel und Kreuze (150 bis 300 μ) von Palladosammoniumchlorid (29, b), die an gerollte Hobelspäne erinnern; etwas später kommen zwischen denselben, und zumal am Rande des Tropfens, rosafarbene Rauten und Rechtecke (15—60 μ), von Ammonium-Rhodiumchlorid zum Vorschein, welches in einer gesättigten Lösung von Ammoniumchlorid schwer löslich ist.

Fig. 95. Palladosammoniumchlorid. und Ammonium-Rhodiumchlorid. Vgr. 130.

c. Giebt auch die letztgenannte Reaktion ein ungenügendes Resultat, so erwärme man mit einem Übermafs von Salzsäure, bringe die trübe Flüssigkeit auf ein Stück Zink, erwärme gelinde, reibe den schwarzen Niederschlag mit einem in Salzsäure getauchten Glasstab ab und wasche ihn auf einem Objektträger aus. Der Anteil Iridium, welcher unter a sich der Fällung entzogen hat, wird hier mit den anderen Metallen niedergeschlagen. Salpetersäure zieht aus dem Niederschlage Palladium aus (29, a); Salpetersalzsäure löst in der Wärme langsam das Iridium (30, a). Bleibt nach wiederholter Behandlung mit Salpetersalzsäure ein schwarzes Pulver zurück, so wird dasselbe mit Wasser und Kaliumbisulfat verrührt, auf einem Platindraht gesammelt und bei dunkler Rotglut geschmolzen. Bei Anwesenheit von Rhodium ist die Schmelze in der Hitze rot, nach dem Erkalten gelb. Sie wird in Wasser gelöst und mit Kaliumnitrit und Caesiumchlorid geprüft (31, a).

d. Platin kann von Iridium (Fällung a) durch Kochen mit Wasser und Oxalsäure getrennt werden. Man setzt das Kochen, mit jeweiliger Unterbrechung und Besichtigung der Krystalle fort, bis die letzt gebildeten Krystalle die hellgelbe Farbe von reinem Ammoniumchloroplatinat zeigen. Die Mutterlauge enthält Platintetrachlorid und Iridiumtrichlorid. Sie wird mit Salpetersalzsäure aufgekocht und abgedampft. Der Rückstand wird in einem Tropfen Wasser gelöst und die Lösung wiederholt mit sehr kleinen Mengen von Ammoniumchlorid versetzt. Dabei krystallisiert zuerst das Ammoniumchloroplatinat, später bilden sich rötliche Krystalle, welche viel Chloroiridat enthalten.

158. Tantal und Niob führende Mineralien.

Niobit, Yttrotantalit und verwandte Mineralien können durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat oder mit Kaliumhydroxyd aufgeschlossen werden.

a. Vom theoretischen Gesichtspunkt scheint eine andere Methode angezeigt, die Schmelzung mit Fluoriden, weil man hierbei Aussicht hat, auf kürzestem Wege zu charakteristischen Verbindungen von Silicium, Titan, Tantal und Zirkonium zu gelangen. Bei der Ausführung begegnet man jedoch ernstlichen Schwierigkeiten, die ihre Ursache in abweichender Beschaffenheit der auf trockenem Wege gebildeten Fluorsalze haben. Dampft man die geschmolzene Masse mit Schwefelsäure ab, so wird Siliciumfluorid ausgetrieben, und man hat einen Rückstand, welcher im wesentlichen mit einer Kaliumbisulfatschmelze übereinkommt. Wenige Mineralien werden diesem Aufschliefsungsverfahren Widerstand zu leisten vermögen.

b. Schmelzung mit Kaliumbisulfat ist allgemein in Gebrauch. Man schmelzt bei beginnender Rotglut, bis alles zu einer klaren bräunlichen Flüssigkeit gelöst ist. Ergeben sich Schwierigkeiten, so kann die Ursache in Verflüchtigung von Schwefelsäure durch Anwendung zu hoher Temperatur oder in Mangel an Kaliumbisulfat liegen. Man lasse abkühlen, setze Schwefelsäure und Kaliumbisulfat zu und erhitze aufs neue, zu Anfang mit Vorsicht, um Stofsen und Spritzen zu vermeiden. Die geschmolzene Masse wird auf eine reine Eisen- oder Schieferplatte ausgegossen. Wasser zieht Eisen, Mangan, Aluminium, Magnesium und Calcium aus; die Säuren von Tantal und Niob bleiben in ziemlich reinem Zustand zurück. Dieser Vorzug der Methode kann jedoch durch mehrere Übelstände überwogen werden. Titansäure geht mit den Metallen in Lösung. Dies kann unter Umständen erwünscht sein, handelt es sich aber darum, kleine Mengen von Titan aufzufinden, so wird es zeitraubend, und wenn Zirkonium zugegen ist, in hohem Mafse störend, weil unter diesen Umständen ein Teil des Titans sich an die unlösliche Zirkoniumverbindung hängt. Wolframsäure bleibt mit den Säuren von Tantal und Niob zurück, dasselbe gilt für Zirkonium, welches ein unlösliches Doppelsulfat bildet. Sind die Ceritmetalle zugegen, so gehen ihre Sulfate ebenfalls Verbindungen mit Kaliumsulfat ein, welche nahezu unlöslich sind.

Sehr vorteilhaft ist die Schmelzung mit Kaliumbisulfat, wenn es gilt, in Samarskit und verwandten Mineralien Uran von den Säuren des Niobits zu trennen. Die Lösung wird mit Übermafs von Ammoniak abgedampft, der Rückstand mit Wasser gewaschen und mit einer konzentrierten Lösung von Ammoniumkarbonat gelinde erwärmt. Die ammoniakalische Lösung wird mit Thallonitrat auf Uran geprüft (59, b), oder abgedampft. Im letzteren Fall löst man den Abdampfungsrückstand in Essigsäure und wendet die Reaktion mit Natriumacetat an (59, a).

c. Durch Glühen mit Natriumkarbonat kann Wolfram in lösliches Natriumwolframiat übergeführt werden, während Titan, Tantal und Niob unlösliche Natriumverbindungen liefern. Man nehme nicht mehr Natriumkarbonat als nötig ist, eine gesinterte Masse zu geben, da ein Übermafs bei der Endreaktion stören würde, und erhitze eine halbe Minute lang zu heller Rotglut. Nach einigen Versuchen wird man reine konzentrierte Lösungen von Wolframiat erhalten, die mit Thallonitrat und ein wenig Kaliumhydroxyd vorzügliche Reaktion geben. Die Fällung als Phosphowolframiat ist nicht zu empfehlen.

d. Zum Zweck vollständiger Untersuchung schmelze man mit Kaliumhydroxyd. Hatte man Wolframsäure und Kieselsäure mit Natriumkarbonat ausgezogen, so sind zwei Schmelzungen mit Kaliumhydroxyd nötig. Der erste Zusatz zersetzt die Natriumverbindungen, und durch Behandlung mit Wasser wird Natriumhydroxyd und ein wenig Niobat ausgezogen. Im allgemeinen wird man ein besseres Resultat erhalten, wenn man zweimal mit so viel Kaliumhydroxyd glüht, dafs die Masse sintert, als durch vollständige Schmelzung mit einer gröfseren Menge von Alkali, wodurch die Fällung der Niobitsäuren erschwert und verzögert wird. Der erste Auszug pflegt durch Manganat dunkelgrün gefärbt zu sein. Um alles Mangan in denselben zu bringen, kann man bei der ersten Schmelzung ein wenig Salpeter zusetzen. Das Manganat wird durch Erwärmen mit einem Tropfen Alkohol zersetzt und die Lösung durch Filtrieren oder durch Abdampfen und Wiederauflösen geklärt.

Nach dem zweiten Glühen und Ausziehen bleibt meistens ein Rückstand, welcher zweimal mit Wasser ausgekocht werden mufs, um alle Kaliumverbindungen in Lösung zu bringen, vor allem das Kaliumtantalat, welches ungleich weniger löslich ist als das Niobat. Tantalsäure und Niobsäure werden als Natriumverbindungen

(46, a; 47, b) gefällt, welche in konzentrierter Natronlauge fast unlöslich sind. Natriumchlorid fällt langsam und kann leicht den Probetropfen mit würfligen Krystallen von NaCl und KCl erfüllen; Natriumacetat entspricht dem Zweck besser. Am zweckmäfsigsten ist es, zunächst einen starken Zusatz von Natriumhydroxyd zu machen, und die Wirkung nach Bedarf durch Natriumacetat zu verstärken. Im übrigen vergleiche man die Angaben unter 46 und 47. Verlangt man eine Trennung von Tantal und Niob, so dampfe man ab, wasche die Natriumverbindungen möglichst schnell mit kaltem Wasser aus, zersetze sie mit Salzsäure, wasche nochmals aus und bringe die Niobitsäuren auf einen gefirnifsten Objektträger, behufs Auflösung in Fluorwasserstoffsäure und Fällung von Kaliumfluotantalat (47, a).

159. Untersuchung von Mineralien, welche Thorium, Titan, Zirkonium und Yttrium enthalten.

Der Rückstand von dem Ausziehen der Kalischmelze von Tantal und Niob führenden Mineralien kann Thorium, Titan, Zirkonium, die Metalle des Gadolinits und des Cerits und eine beträchtliche Menge von Eisen enthalten. Erste Methode, Behandlung mit Ammoniak. — Thorium, Zirkonium und Yttrium können mit einer Mischung von Ammoniak und Ammoniumkarbonat ausgezogen werden, vorausgesetzt, dafs Aluminium und Titan nicht zugegen sind.

a. Der nach dem Ausziehen der Niobitsäuren verbliebene Rückstand wird in konzentrierter Salpetersäure gelöst, die Lösung abgedampft und der Rückstand bei gewöhnlicher Temperatur mit der ammoniakalischen Mischung behandelt. Ein Teil der ammoniakalischen Lösung wird mit Thallonitrat auf Thorium untersucht; die gröfsere Hälfte wird abgedampft und der Rückstand in verdünnter Salpetersäure gelöst.

b. Diese Lösung wird mit Kaliumbioxalat gefällt. Die Oxalate von Thorium und Yttrium fallen sogleich als schweres weifses Pulver nieder; später krystallisiert Kalium-Zirkoniumoxalat (37, a) am Rande des Tropfens. Es kann aus heifsem Wasser umkrystallisiert werden. Gewöhnlich erfolgt auch Krystallisation des überschüssigen Reagens, man hat alsdann die klaren farblosen Pyramiden der Zirkoniumverbindung zwischen den gröfseren prismatischen Krystallen von Kaliumbioxalat zu suchen.

c. Die unlöslichen Oxalate werden mit Ammoniak und Ammoniumkarbonat erwärmt. Dabei löst sich Yttriumoxalat (18, b) und bildet kleine pyramidale Krystalle, welche mit Krystallen von Calciumoxalat Ähnlichkeit haben. Der Rückstand von a wird in Salzsäure gelöst. Aus der neutralen Lösung werden mit Natriumsulfat unlösliche Doppelsulfate von Natrium und den Ceritmetallen abgeschieden.

Zweite Methode. Trennung in sauren Lösungen. Die Anwesenheit von Titan ist nicht störend.

d. Man löst in konzentrierter Salzsäure, dampft ab und zieht mit Wasser aus. Aus der neutralen Lösung werden die Ceritmetalle durch Natriumsulfat abgeschieden (15, a). Die Mutterlauge wird mit einem Körnchen Natriumsulfat erwärmt, um festzustellen, ob die Fällung der Ceritmetalle vollständig gewesen ist. Fällt ein weifses Pulver nieder, so mufs unter starker Vergröfserung ermittelt werden, ob dasselbe die Linsenform des Natrium-Cerosulfats zeigt (15, a), wo nicht, so untersucht man es mit Kaliumferrocyanid auf Titandioxyd.

e. Durch Kochen der Mutterlauge wird Titan als Dioxyd gefällt. Man lasse absitzen, wasche behutsam mit verdünnter Salzsäure aus und prüfe mit einem Körnchen Kaliumferrocyanid. Reine Titansäure wird lebhaft gelbbraun gefärbt; ist sie mit Eisen verunreinigt, so wird sie schmutzig grün. Zirkoniumdioxyd und Zirkoniumsulfat werden durch dies Reagens nicht gefärbt. Ist der Niederschlag so leicht, dafs er das Auswaschen nicht verträgt, so mufs er durch Erwärmen mit einem Tröpfchen konzentrierter Schwefelsäure gelöst werden. Man setzt das Erwärmen fort, bis nur eine Spur von Schwefelsäure übrig ist, setzt nach teilweiser Abkühlung einen grofsen Tropfen Wasser darauf und erwärmt sogleich zum Sieden. Man wird alsdann finden, dafs die Titansäure zum gröfsten Teil am Glase haftet.

f. Um Zirkonium in einem Niederschlag von Titansäure zu entdecken, kann die Reaktion mit Fluorwasserstoffsäure oder mit Ammoniumfluorid (37, c) angewendet werden. Gewöhnlich bleibt so viel Zirkonium in Lösung, dafs es ohne Mühe als Kalium-Zirkoniumoxalat nachgewiesen werden kann. Thorium und Yttrium werden mittelst Oxalsäure niedergeschlagen, Zirkonium wird durch ein Übermafs des Fällungsmittels in Lösung gehalten. Man fällt es aus der abgezogenen Flüssigkeit durch Zusatz von Kaliumoxalat.

g. Die gemengten Oxalate von Thorium und Yttrium werden

geglüht, die zurückbleibenden Oxyde behandelt man mit Salzsäure und erhält so eine Lösung, aus welcher durch Oxalsäure Yttriumoxalat gefällt und mittelst Ammoniumkarbonat zur Krystallisation gebracht wird (18, b). Schliefslich wird das Thoriumdioxyd behufs weiterer Prüfung (38, b) durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure in lösliches Sulfat übergeführt.

160. Titanate und Zirkoniate. Vanadin.

a. Zirkon, Malakon und Cyrtolith werden durch Schmelzen mit Natriumhydroxyd in heller Rotglut aufgeschlossen. Wasser löst aus der geschmolzenen Masse Natriumsilikat; das zurückbleibende Natriumzirkoniat wird leicht von Salzsäure aufgenommen. Mineralien, welche Zirkonium und Titan enthalten (Polymignit, Oerstedtit) werden ebenso behandelt. Wolfram löst sich mit dem Silicium. Uran (im Euxenit) findet sich in der Lösung, aus welcher durch Kochen Titansäure abgeschieden ist (vgl. Samarskit, 158, b).

b. Sind Titan und Zirkonium von Silicium und Zinn begleitet, so schmelze man mit Natriumhydroxyd und entziehe der Schmelze durch Wasser das Natriumsilikat zugleich mit dem gröfsten Teil des Stannats. Ein Tropfen der Lösung dient zur Untersuchung auf Zinn (35, a), die übrige Lösung wird nach Übersättigung mit Salzsäure auf einem gefirnifsten Objektträger mit Ammoniumfluorid versetzt, wodurch Silicium als Natriumfluosilikat zur Abscheidung gelangt, begleitet von ein wenig Natriumfluostannat. Da beide Verbindungen als hexagonale Täfelchen krystallisieren, kann Unsicherheit in Betreff der Anwesenheit von Silicium entstehen. Man kann sich Gewifsheit verschaffen durch Aufkochen des ausgewaschenen Niederschlages mit einer Lösung von Bariumacetat auf einem gewöhnlichen Objektträger. Die Natriumverbindungen werden schnell zersetzt, es entsteht krümliches und beinahe undurchsichtiges Bariumfluostannat und klare farblose Nadeln von Bariumfluosilikat, welche an Gipskrystalle erinnern (19, b).

Inzwischen hat man den Rückstand, in welchem Titan und Zirkonium zu suchen sind, ausgewaschen. Die Untersuchung kann zwei Wege einschlagen. Der Rückstand löst sich leicht in Fluorwasserstoffsäure oder in einem Gemisch von Salzsäure und Ammoniumfluorid. Man prüft mit Rubidiumchlorid und erhält dünne Blättchen von Fluotitanat (36, b), bevor die dickeren oktaëdrischen Krystalle

des Fluozirkoniats erscheinen (37, b). Um nicht durch Abscheidung von Ammoniumfluoferrat und Fluoaluminat getäuscht zu werden, prüft man einen Tropfen der Lösung in Fluorwasserstoffsäure mit Ammoniumacetat und einem Übermafs von Ammoniumfluorid.

Täuschung durch Aluminium und Eisen kommt nicht in Frage, wenn die Trennung mit Umgehung der Fluoride ausgeführt wird. Man löst den Rückstand in Salzsäure, setzt ein wenig Schwefelsäure zu, dampft ab und kocht mit einem grofsen Tropfen Wasser. Hierdurch wird Titandioxyd gefällt, meistens am Glase haftend. Es wird mit Salzsäure ausgewaschen, schliefslich mit einem Tropfen Wasser und mit einem Körnchen Kaliumferrocyanid geprüft. Die stärkste Färbung (braun, bei Anwesenheit von Eisen schmutzig grün) pflegt am Rande des abgedampften Tropfens aufzutreten, doch werden auch die dünnsten Häutchen von Titandioxyd noch merklich gefärbt. Trübung der abgezogenen Lösung durch ein wenig Titandioxyd ist ohne Bedeutung für die Prüfung derselben auf Zirkonium mittelst Kaliumbioxalat (37, a). Man konzentriere vor dem Zusetzen des Reagens. — Dies Verfahren steht dem erst beschriebenen an Eleganz nach, dagegen führt es in kürzerer Zeit und mit mehr Sicherheit zum Ziel.

c. Ilmenit und andere titanhaltige Eisenerze werden mit Natriumkarbonat und ein wenig Natriumnitrat in heller Rotglut aufgeschlossen. Man nehme nicht mehr Alkali als nötig ist, die Masse zum Sintern zu bringen. Wasser zieht den Überschufs von Natriumkarbonat aus und überdies Wolframiat, Stannat, Chromat und Vanadat. Durch Zusatz von Ammoniumchlorid wird amorphes Zinndioxyd abgeschieden, ein reichlicher Zusatz bewirkt Krystallisation von Ammoniummetavanadat (45, a). Die Mutterlauge wird mit Salpetersäure angesäuert und heifs mit ein wenig Bleiacetat versetzt. Ein gelber Niederschlag weist auf Chrom; er wird mit heifsem Wasser ausgewaschen und mit einem Körnchen Kaliumhydroxyd geprüft (s. Ferrochrom, 121, b), und weiter mit einem etwas gröfseren Zusatz von Alkali und einem Körnchen Thallonitrat auf Wolfram untersucht (58, c). — Der eisenreiche Rückstand von dem Wasserauszuge wird mit einem kleinen Tropfen Fluorwasserstoffsäure befeuchtet und hierauf mit einem Tropfen Wasser erwärmt. Unter diesen Umständen geht sehr wenig Eisen in Lösung, während in derselben ein grofser Teil des Titans als Natriumfluotitanat enthalten ist. Man bringt sie auf einen gewöhnlichen Objektträger,

und läfst durch Zusatz von Salpeter Kaliumfluotitanat (36, a) auskrystallisieren. Ist sehr wenig Titan zugegen, so wird verhältnismäfsig mehr Eisen in die Lösung gelangen. In diesem Fall mufs statt des Salpeters Rubidiumchlorid als Fällungsmittel gewählt werden.

161. Zinn und Wolfram.

Zinn kann von den Säuren des Niobits in derselben Weise getrennt werden, wie Wolfram (151, c) Der Wasserauszug enthält Wolframiat, Stannat und ein wenig Niobat. Ein Teil des Zinns bleibt ungelöst. Durch Anwendung von Natriumhydroxyd hätte man denselben löslich machen können, aber dann würde zugleich viel Niobat in Lösung gegangen sein. Es ist vorzuziehen, diesen Anteil von Zinn mit den Säuren des Niobits durch Glühen mit Kaliumhydroxyd löslich zu machen, da das Zinn nicht mit den Natriumverbindungen der Niobitsäuren gefällt wird. Durch Kochen der alkalischen Mutterlauge mit Ammoniumchlorid wird Zinndioxyd mit ein wenig Niobsäure abgeschieden. — Bei der Trennung von Zinn und Wolfram hat man zwei Fälle ins Auge zu fassen:

a. Wolfram ist vorherrschend. Man schmelzt mit Kaliumhydroxyd und prüft die alkalische Lösung mit Thallonitrat (58, c). Um das Zinn aufzufinden dampft man mit Salzsäure ab, zieht mit verdünnter Salzsäure das Stannichlorid aus, dampft bis zum Eintrocknen ab und wäscht mit Ammoniak aus. Der Rückstand wird in Salzsäure gelöst und mit Caesiumchlorid auf Zinn untersucht (35, a). Da Zinndioxyd in dem Rückstand von Wolframsäure versteckt sein kann, so wird derselbe in Ammoniak gelöst und ein zurückbleibender Überzug oder unlösliche Flocken wie oben angegeben auf Zinn untersucht.

b. Zinn ist vorherrschend. Man prüft auf Zinn in salzsaurer Lösung (35, a). Metallisches Zinn wird zweimal mit Salpetersäure abgedampft; Zinnerz wird in heller Rotglut mit Natriumkarbonat aufgeschlossen. Die gesinterte Masse wird mit Wasser ausgezogen und die Lösung mit Salpetersäure abgedampft, um das Zinnoxyd unlöslich zu machen. Man wäscht gründlich aus, da Spuren von Chloriden Störung veranlassen könnten, zieht mit einer verdünnten Lösung von Natriumhydroxyd die Wolframsäure aus, konzentriert und prüft mit Thallonitrat (58, c).

c. Spuren von Wolfram und Molybdän im Zinn können durch das folgende Verfahren sichtbar gemacht werden. Man löse in Salpetersalzsäure, fälle den gröfsten Teil des Zinns durch Kochen mit Salpetersäure als unlösliches Dioxyd, verdampfe die Lösung und verfahre mit dem Rückstand von Zinndioxyd und Wolframsäure wie mit dem Abdampfungsrückstand unter b.

162. Die Ceritmetalle, begleitet von Eisen, Aluminium und bivalenten Metallen.

a. Die Fällung mit Oxalsäure (15, c) erfüllt ihren Zweck, wenn Aluminium, Eisen und Chrom neben den Ceritmetallen in Lösung sind. Enthält die Lösung bivalente Metalle, so kann die Anwendung von Oxalsäure Anlafs zu Täuschungen geben, indem Doppeloxalate entstehen können, und zwar unter Umständen in solchem Umfang, dafs beide Metalle sich der Wahrnehmung entziehen (Ceritmetalle mit Magnesium oder Cadmium). Um die Zusammensetzung solcher trügerischen Doppeloxalate zu ermitteln, verwandele man dieselben durch gelindes Glühen in Oxyde, und dampfe mit Ameisensäure ab. Den Abdampfungsrückstand behandelt man mit kaltem Wasser, welches von den Formiaten der Ceritmetalle wenig aufnimmt (Löslichkeit 1:300 bis 1:500).

b. In Lösungen, welche Beryllium, Magnesium, Mangan, Cadmium und Kupfer enthalten, giebt die Fällung der Ceritmetalle mit Natriumsulfat (15, a) ein befriedigendes Resultat. Anders ist es bestellt, wenn Zink, Calcium, Barium, Strontium oder Blei zugegen sind. Ist Zink in erheblicher Menge anwesend, so erhält man mit Natriumsulfat nicht die wohlbekannten linsenförmigen Kryställchen (15, a), welche für die Doppelsulfate der Ceritmetalle charakteristisch sind, sondern feine Nadeln, welche man für Gipskrystalle halten könnte. Ammoniak bringt nur wenig Zink in Lösung; um vollständige Zersetzung zu erzielen, mufs man Natriumhydroxyd anwenden (138). Barium und Blei können aus Doppelsulfaten mit Ceritmetallen als Chromate abgeschieden und erkannt werden (19, c; 22, c).

c. Schwieriger ist die Abscheidung und Erkennung von Calcium und Strontium. Ihre Sulfate bilden mit den Sulfaten der Ceritmetalle Doppelsalze, deren krystallinische Körner unter dem Mikroskop nicht von Bariumsulfat zu unterscheiden sind. Sie müssen durch Schmelzen mit Natriumkarbonat und sorgfältiges Auswaschen mit Wasser in

Karbonate verwandelt werden, oder in Oxyde, durch Erwärmen mit einer Lösung von Ammoniumoxalat, Auswaschen und Glühen der unlöslichen Oxalate. Strontiumsulfat wird bei dem letztbeschriebenen Verfahren nicht zersetzt.

Die Karbonate oder Oxyde unterwirft man der unter a beschriebenen Behandlung mit Ameisensäure, und fällt Calcium und Strontium als Tartrate (21, b; 20, c). Hat man mit kleinen Mengen zu thun, so setze man das Fällungsmittel in kleinen Anteilen zu. Das erste Körnchen Seignettesalz fällt den Rest der Ceritmetalle als schweres weifses Pulver. Gelindes Erwärmen hilft die Tartrate von Calcium und Strontium einstweilen in Lösung halten. Schliefslich erhält man gut ausgebildete Krystalle von Calcium- und Strontiumtartrat, welche für weitere Prüfung mit Schwefelsäure (21, a; 83) verwendbar sind.

163. Chrom und Aluminium.

Aus einigen Silikaten erhält man, nach dem Aufschliefsen mit Alkali, Lösungen, welche wenig Chromat neben grofsen Mengen von Silikat und Aluminat enthalten. Solche Lösungen werden mit Salpetersäure übersättigt und heifs mit Bleiacetat gefällt (44, b). Andererseits erhält man zuweilen bei der Untersuchung von Chromeisenstein Lösungen, welche eine kleine Menge von Aluminat enthalten. Sie werden ebenfalls nach dem Ansäuern mit Salpetersäure erhitzt und mit Bleiacetat versetzt, bis alles Chrom als Bleichromat abgeschieden ist. Aus der filtrierten Flüssigkeit wird der Überschufs von Blei durch Schwefelsäure niedergeschlagen, hiernach wird dieselbe abgedampft und der Rückstand bis zur Verflüchtigung der freien Schwefelsäure erhitzt. Die sehr verdünnte Lösung, welche man durch Ausziehen mit Wasser erhält, wird in kleinen Tropfen auf demselben Fleck verdampft, und ein etwaiger Rückstand in einem möglichst kleinen Tropfen mit Caesiumchlorid geprüft (42, a).

164. Aluminium und Beryllium.

a. Beryll und Chrysoberyll werden durch Erwärmen mit Ammoniumfluorid und Schwefelsäure zersetzt. Um das Silicium im Beryll nachzuweisen legt man als Deckel einen zweiten Platinlöffel auf, den man an der Unterseite befeuchtet hat und durch einen Tropfen Wasser gekühlt hält. Phenakit (Be_2SiO_4) wird ebenso behandelt. Nach Beendigung des Aufschliefsens mufs durch stärkeres Erhitzen das Am-

moniumsulfat und die freie Schwefelsäure verflüchtigt werden. Der Rückstand kann alsdann in Wasser gelöst und mit Caesiumchlorid auf Aluminium untersucht werden (42, a). Nachdem der gröfste Teil des Aluminiums sich als Caesiumalaun abgeschieden hat, folgt die Prüfung auf Beryllium mittelst Kaliumoxalat (9). Neutrale Beschaffenheit der Lösung, Abwesenheit von Ammoniumsalzen und ein kleines Übermafs von Kaliumoxalat sind wesentliche Bedingungen zum Gelingen der Reaktion. Ihre Empfindlichkeit kann durch ein wenig Magnesiumacetat oder Zinkacetat gesteigert werden.

b. Für den Nachweis kleiner Mengen von Beryllium kann eine Reaktion, welche Streng für kleine Mengen von Natrium (2, b) empfohlen hat, mit einigen Abänderungen in Anwendung gebracht werden. Man löst die gemengten Hydroxyde in Kalilauge und überzeugt sich durch Prüfung mit einer Spur Ammoniumsulfhydrat von der Abwesenheit des Zinks. Hiernach setzt man so viel Ammoniumacetat zu, dafs ein leichter Niederschlag entsteht und erhitzt zum Sieden, um alles Beryllium mit einem Teil des Aluminiums als Hydroxyd zu fällen. Der Niederschlag wird nach dem Abziehen der Flüssigkeit getrocknet und ausgewaschen, in Essigsäure gelöst, die Lösung möglichst konzentriert und mit Uranylacetat und einer Spur Natriumacetat geprüft. Die Krystalle des Tripelacetats von Uranyl, Beryllium und Natrium sind viel gröfser als die schwefelgelben Tetraëder des Doppelacetats von Uranyl und Natrium. Überdies sind sie sehr blafs gefärbt; Krystalle von 100 μ sind noch beinahe farblos. Man hüte sich vor einem Übermafs von Natriumacetat. Schliefslich werden die Krystalle durch Erwärmen mit Wasser und Ammoniumchlorid gelöst, um in der Lösung mit Ammoniak und Natriumphosphat die Abwesenheit von Magnesium festzustellen.

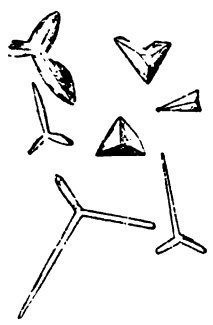

Fig. 96. Natrium-Beryllium-Uranylacetat. Vgr. 90..

165. Beryllium und Magnesium.

a. Die Scheidung von Beryllium und Magnesium hat einige Schwierigkeit. Sie kann mittelst Kaliumhydroxyd ausgeführt werden, falls keine Ammoniumsalze in Lösung sind. Durch Abdampfen kann man machen, dafs das Magnesiumhydroxyd am Glase haftet, doch mufs man bei dem Auswaschen immerhin behutsam zu Werke gehen.

Das alkalische Waschwasser wird mit Ammoniumkarbonat abgedampft. Nach dem Ausziehen des Rückstandes mit Wasser hat man nahezu reines Berylliumkarbonat. Ist zu erwarten, dafs die Menge desselben sehr klein ausfallen werde, so kann man zweckmäfsigerweise der alkalischen Lösung ein wenig Aluminiumacetat zusetzen. Das gröfsere Volumen des Niederschlages erleichtert die Arbeit, und auf die Endreaktion hat die kleine Menge von Aluminium keinen merklichen Einfluſs.

b. Ein zweites Verfahren gründet sich auf die Löslichkeit von Magnesiumoxyd in Auflösungen von Ammoniumsalzen. Nach einem reichlichen Zusatz von Ammoniumchlorid wird das Beryllium mit Ammoniak als Hydroxyd niedergeschlagen. Man kann sogleich einen grofsen Teil der Lösung von dem gelatinösen Niederschlage abziehen. Den letzteren löst man in Salzsäure, reinigt ihn durch eine zweite Fällung, trocknet, wäscht aus, löst in Essigsäure und prüft mit Kaliumoxalat auf Beryllium (9). Die ammoniakalische Flüssigkeit kann ohne weitere Vorbereitung mit Natriumphosphat auf Magnesium untersucht werden (8, a). Diese Prüfung ist auch auf den Tropfen anzuwenden, in welchem Beryllium nachgewiesen wurde, um auszumachen, ob die Scheidung nach Wunsch ausgefallen ist. Übrigens hat eine kleine Verunreinigung des Probetropfens mit Magnesium keinen schädlichen Einfluſs auf den Nachweis des Berylliums mittelst Kaliumoxalat. Kalium-Magnesiumoxalat ist eine leicht lösliche Verbindung, welche schwierig zur Krystallisation zu bringen ist; in Gegenwart von Beryllium ändert sich ihr Verhalten, eine merkliche Quantität der Magnesiumverbindung wird von den Krystallen des Kalium-Berylliumoxalats aufgenommen.

166. Beryllium, Eisen und Mangan. Beryllium und Zink.

Diese Zusammenstellungen kommen im Helvin und Danalith vor. Beide Mineralien werden leicht durch Salzsäure zersetzt. Der Abdampfungsrückstand wird in einem Tropfen Wasser gelöst und die Lösung mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd gelinde erwärmt Durch Zufügen von Ammoniumkarbonat erhält man eine Lösung von Beryllium und Zink, welche geklärt und abgedampft wird. Der Rückstand wird in Essigsäure gelöst und die Lösung mit Kaliumoxalat auf Beryllium untersucht. Das gleichzeitig entstehende Kalium-Zinkoxalat zeigt ein ähnliches Verhalten wie Kalium-Magne-

siumoxalat (165, b). Hin und wieder erscheinen blasse hexagonale Blättchen am Rande des Tropfens; eine merkliche Quantität wird von den Krystallen des Kalium-Berylliumoxalats aufgenommen. — Um das Zink nachweisen zu können, mufs man zunächst die Oxalsäure durch Erwärmen mit Schwefelsäure zerstören, hierauf fügt man ein Tröpfchen Wasser und ein wenig Ammonium-Merkurisulfocyanat zu (13, c). Eine Spur Kupfer leistet gute Dienste zum Färben des Zink-Merkurisulfocyanats.

167. Beryllium, Aluminium, Yttrium, Eisen und Calcium.

a. Sämtliche genannten Metalle kommen in Gadolinit vor. Das Mineral wird durch konzentrierte Salzsäure zersetzt und der Abdampfungsrückstand mit Wasser behandelt. Hierbei bleibt Kieselsäure ungelöst. Aus der Lösung fällt man durch Ammoniak die Hydroxyde von Beryllium, Aluminium, Eisen, Yttrium und eine Spur Calcium, als Karbonat. Aus der ammoniakalischen Lösung wird das Calcium durch Erwärmen mit Ammoniumkarbonat gefällt. Nach flüchtigem Auswaschen prüft man mit Schwefelsäure (21, a).

b. Wollte man Ammoniumoxalat an Stelle von Ammoniak anwenden, so würde man Gefahr laufen, Beryllium zu übersehen, während nachträgliche Umwandlung der Hydroxyde in Oxalate, durch Behandlung mit Oxalsäure, sehr gute Dienste leistet. Yttrium (und Calcium) wird als unlösliches Oxalat abgeschieden, die Oxalate von Beryllium, Aluminium und Eisen bleiben gelöst. Das unlösliche Oxalat wird nach dem Auswaschen mit Schwefelsäure erwärmt, der Abdampfungsrückstand wird mit Ammoniak und Ammoniumkarbonat behandelt, wobei ein wenig Calciumkarbonat zurückbleibt. In der ammoniakalischen Lösung wird das Yttrium mit Hilfe von Oxalsäure nachgewiesen (18, b).

c. Die löslichen Oxalate werden durch Abdampfen mit Schwefelsäure in Sulfate umgewandelt. Man setzt einen Tropfen Wasser und ein wenig Kaliumhydroxyd zu, dampft ab, und zieht mit kaltem Wasser aus. Eisen bleibt als Hydroxyd zurück. Die alkalische Lösung wird mit Ammoniumchlorid abgedampft, der Rückstand wird ausgewaschen und auf Aluminium und Beryllium untersucht (164, a).

Register.

Abdampfungsprobe 142.
Ägyrin 184.
Ätzung, von Gesteinen 170, 176; von Metallen 197.
Alkalien, freie, 35.
Alkalimetalle, Trennung derselben 157; Trennung von Magnesium 154.
Aluminium 99; in Gesteinen 175, 181; in Eisen 205; in Bronze und Messing 211.
Ammoniak, freies 119.
Ammoniak in Wasser 164.
Ammonium 117.
Amphibol 170, 177, 184.
Analcim 183.
Andalusit 185.
Anorthit 182.
Antimon 110; in Kupferlegierungen 206; in Legierungen von Blei und Zinn 215, 219.
Apparat 11.
Arfvedsonit 184.
Argentan 214.
Arsen 112; in Kupferlegierungen 206; in Legierungen von Blei und Zinn 216.
Arsensäure 113; Abscheidung 156.
Arsensesquioxyd 112; in Sublimaten 148.
Augit 170, 177, 184.
Barium 62; Bariumgruppe, Trennung der Sulfate 160.
Basalt 174, 183.
Beryll 236.
Beryllium 44; Trennung von Aluminium 237; von Magnesium 147, 237; von Zink 238; von Yttrium 239.
Biotit 182, 183, 184.
Blei 72; in Bronze 208; in Kupfer 206; in Messing 209; Legierungen mit Zinn und Antimon 214.
Bleigläser 187.
Bor 98.
Britanniametall 215.
Brom 131.
Bronze 207; Aluminiumbronze 210; Cowlesbronze 211; Manganbronze 213; Siliciumbronze 212; Statuenbronze 210.
Cadmium 55; in Legierungen 217.
Caesium 37.
Calcium 68; Erkennung in Gemengen von Sulfaten 160.
Celluloidplatten 17.
Cerium 57.
Ceritmetalle 235.
Chalcedon 170.
Chlor 129; lokalisierte Reaktion 174.
Chloride, Sublimation 148; Fällung 152.
Chlorit 173, 176.
Chrom 102; Chrom und Aluminium 236; Chrom in Eisen und Stahl 203.
Chromit 185.
Chrysoberyll 236.
Columbit 228.
Cordierit 172, 176, 179, 184.
Cyan 119.
Cyanit 185.
Cyrtolith 232.
Danalith 238.
Deckgläser 16.
Destillation 140.
Didym 59.